

I. *Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse; von W. Hittorf in Münster.*

Erste Mittheilung.

Die Deutung, welche wir gegenwärtig dem Processe der Elektrolyse geben, stellte zuerst in ihren allgemeinen Zügen Grotthufs im Jahre 1805 auf. Darnach stammen die beiden Ionen, die gleichzeitig frei werden, nicht von demselben Atome des Elektrolyten ab, sondern gehören verschiedenen an, denen nämlich, die sich gerade in unmittelbarer Berührung mit den Elektroden befinden. Die Bestandtheile, aus deren Verbindung sie treten, vereinigen sich sogleich mit den entgegengesetzten der zunächst liegenden Atome; dieser Vorgang findet zwischen den entgegengesetzten Bestandtheilen sämtlicher neben einander liegender Atome, soviel ihrer innerhalb der Elektroden sind, statt und hält sie alle gebunden.

»Ich folgere hieraus, bemerkt Grotthufs ¹⁾, dafs wenn es möglich wäre, im Wasser (allein ohne Einschaltung metallischer Leiter) einen galvanischen Strom hervorzubringen, der eine Zirkellinie bildete, alle Theilchen Wasser, die in diesem Zirkel liegen, zerlegt und augenblicklich wieder zusammengesetzt werden würden; woraus sich dann weiter ergibt, dafs dieses Wasser, obgleich es die galvanische Zersetzung in allen seinen Theilen wirklich erleidet, doch immer nur Wasser bleiben würde.«

Diese Auffassung der Elektrolyse war zu natürlich, um nicht die andern mehr oder weniger erzwungenen Hypothesen, welche die austretenden Ionen aus denselben Ato-

1) Phys. chem. Forsch. S. 123.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXIX.

men des Elektrolyten entspringen liefsen, zu verdrängen. Sie erklärte ohne weitere Annahme die zahlreichen Versuche, welche H. Davy ¹⁾ kurze Zeit nachher über die Hinüberführung der Bestandtheile zu den Elektroden veröffentlichte. Das späte Auftreten der Ionen eines Elektrolyten, der sich nicht in unmittelbarer Berührung mit den Polen befindet, ihr gänzlichliches Ausbleiben, wenn sie eine Flüssigkeit, mit deren Bestandtheilen sie unlösliche Verbindungen eingehen, von den Elektroden trennt, waren vortreffliche Belege, welche Davy der Theorie lieferte.

Trotz der klaren Vorstellung, die Grotthufs bis hierhin von der Elektrolyse sich gebildet, die namentlich aus der Bemerkung, welche ich oben mit seinen eigenen Worten wiedergegeben, hervorgeht (die Prämisse der Folgerung realisiren wir bekanntlich heutigen Tages leicht durch einen Inductionsstrom), verfiel er in der weitem Ergründung der Erscheinung in einen wesentlichen Irrthum. Er dachte sich nämlich dieselbe dadurch bedingt, dafs die Metalle, zwischen denen der Elektrolyt eingeschaltet, die Sitze zweier Kräfte seyen, welche entgegengesetzt auf die beiden Bestandtheile jedes Atoms wirkend, den einen abstofsen, den andern anziehen und sich umgekehrt dem Quadrate der Entfernung verändern. Dieser Ansicht huldigten lange mehr oder weniger sämmtliche Physiker, die unserm Gegenstande ihre Aufmerksamkeit schenkten; ihr entsprach die Benennung der Pole, die man den eingetauchten Metallen gab. Grotthufs war jedoch auch hier den übrigen darin voraus, dafs er bereits (freilich im Widerspruche mit seiner Hypothese) die auf jedes Theilchen des Elektrolyten wirkende Kräfte überall gleichstark im Bogen hinstellte, eine Annahme, die bekanntlich für die einfachsten Bedingungen des Versuches richtig ist.

Erst Faraday drang tiefer in den Vorgang ein. In ganz entgegengesetzter Weise fafste er die Bedingungen desselben auf und ward dadurch zu der grofsen Entdeckung der festen elektrolytischen Wirkung des Stromes geführt,

1) Gilb. Ann. Bd. 28, S. 26.

die gegenwärtig das Fundament aller weiteren Untersuchungen über die Elektrolyse bildet. Er brachte durch diese Umgestaltung die Theorie in Einklang mit dem Ohm'schen Gesetze, ohne dasselbe zu kennen.

»Ich denke mir, sagt er im §. 524 seiner Experimental-Untersuchungen ¹⁾, die Effecte als entsprungen aus inneren, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehörigen Kräften und nicht aus äußerlichen, wie sie betrachtet werden könnten, wenn sie unmittelbar von den Polen abhingen. Ich nehme an, die Wirkungen seyen Folge einer durch den elektrischen Strom hervorgebrachten Abänderung der chemischen Verwandtschaft der in und neben der Bahn des Stromes liegenden Theilchen, durch welche diese das Vermögen erlangen, in einer Richtung stärker als in der andern zu wirken, demgemäfs durch eine Reihe folgeweiser Zersetzungen und Wiederaussetzungen in entgegengesetzter Richtung fortgeführt und endlich an den in Richtung des Stromes liegenden Gränzen des in Zersetzung begriffenen Körpers ausgetrieben oder ausgeschlossen werden und dieses in gröfserer oder geringerer Menge, je nachdem der Strom mehr oder weniger stark ist. Ich glaube daher, es würde philosophischer seyn und die That-sachen unmittelbarer bezeichnen, von dem zersetzt werden den Körper in Bezug auf den durch ihn gehenden Strom zu sprechen, als in Bezug auf die mit ihm in Berührung stehenden sogenannten Pole, und demgemäfs zu sagen, dafs während der Zersetzung Sauerstoff, Chlor, Jod etc. zu dem negativen Ende, Wasserstoff, Metalle u. s. w. zu dem positiven Ende der zersetzt werdenden Substanz übergeführt werden.«

»Die Pole, heifst es weiter im §. 556 ²⁾, sind blofs die Oberflächen oder Thüren, durch welche die Elektricität zu der zersetzt werdenden Substanz ein- oder austritt. Sie begränzen die Ausdehnung jener Substanz in dem Laufe des elektrischen Stromes, sind die Enden derselben in dieser

1) Pogg. Ann. Bd. 32, S. 435.

2) Ebend. Bd. 32, S. 450.

Richtung, und deshalb gehen die Elemente bis dahin und nicht weiter.«

Faraday erklärt hierdurch zuerst mit Bestimmtheit die chemische Zersetzung als die Leitung des elektrischen Stromes durch den Elektrolyten. Er bewies für dieselbe die wichtige Beziehung ¹⁾:

»Die Summe der chemischen Zersetzung ist constant für jeden Querschnitt eines zersetzt werdenden Leiters von gleichförmiger Beschaffenheit, welche Entfernung auch die Pole von einander oder von dem Querschnitte haben mögen, vorausgesetzt nur, daß der elektrische Strom in constanter Quantität erhalten werde.«

In diesen Sätzen wird noch heute unsere Vorstellung von dem Processe der elektrischen Zersetzung zusammengefaßt. Faraday glaubte in einer spätern Abhandlung ²⁾, daß sie einer Modification bedürfen würden. Zu dieser Aeußerung bestimmte ihn vorzugsweise die chemische Theorie der galvanischen Kette, die er so eifrig zu vertheidigen sich bemühte, sowie der Umstand, daß Elektrolyte häufig schwache Ströme leiten, ohne daß eine Zersetzung wahrnehmbar wird. Beide Punkte sind jedoch seitdem hinreichend von der Wissenschaft erledigt, ohne den aufgestellten Sätzen irgend zu nahe zu treten. Im Gegentheil hat jede genauere Untersuchung für dieselben nur neue Bestätigungen geliefert.

Wir veranschaulichen uns den Vorgang gewöhnlich, indem wir eine lineare Reihe neben einander befindlicher Atome, wie Fig. 1 Taf. II. angiebt, darstellen. Der Zeichnung liegt die Annahme zu Grunde, daß die Entfernung zwischen den benachbarten Atomen des Elektrolyten größer als diejenige ist, in welcher die chemisch verbundenen Ionen jedes Atoms von einander abstehen. Diese Annahme ist gewiß für die Fälle gestattet, welche uns später allein beschäftigen, in denen der Elektrolyt durch ein Lösungsmittel den flüssigen Aggregatzustand erhält.

1) Pogg. Ann. Bd. 32, S. 426.

2) Ebendas. Bd. 35, S. 259.

und

die

ro-

die

ant

von

die

mö-

on-

ang

en-

²),

ser

eo-

ren

fig

hr-

rei-

ell-

hat

Be-

em

ne,

egt

en

lie-

en

ist

be-

stel

Fig. 1.



Fig. 2.

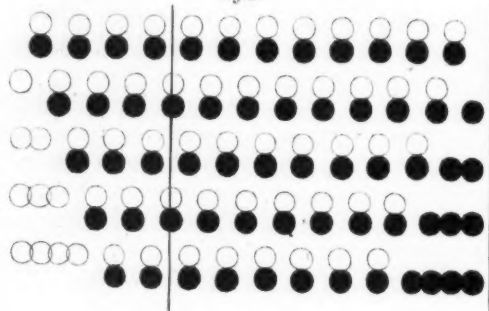
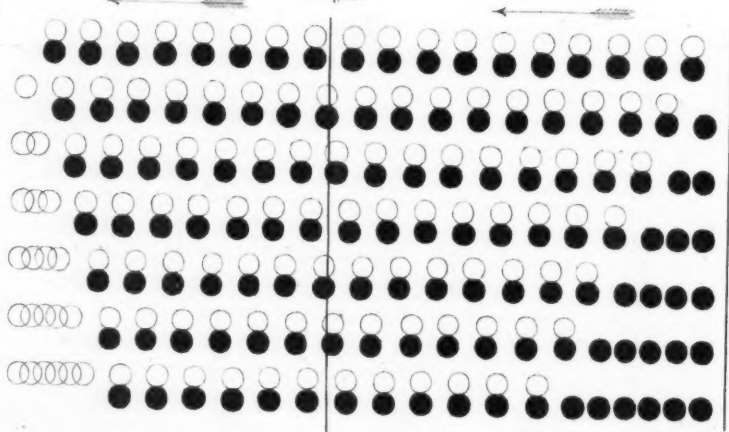


Fig. 3.



Chain and co.

Fig. 4.

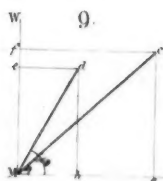
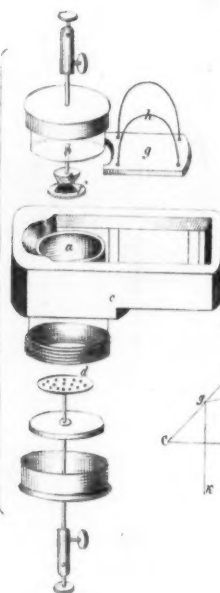


Fig. 13.

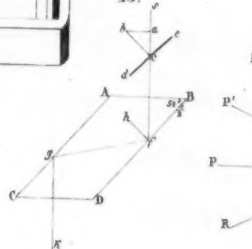


Fig. 5.

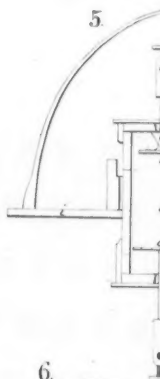
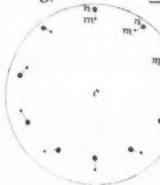


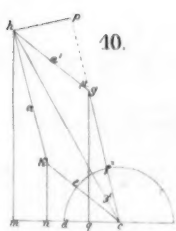
Fig. 6.



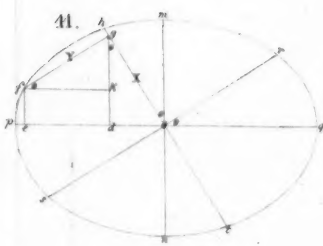
9.



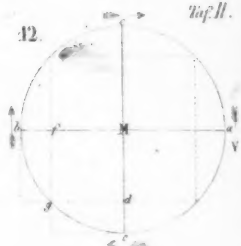
10.



11.

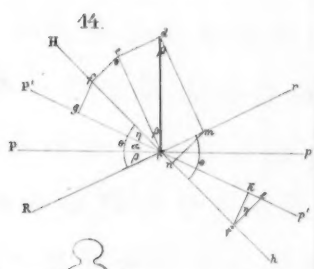


12.

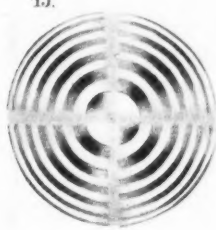


Tag. H.

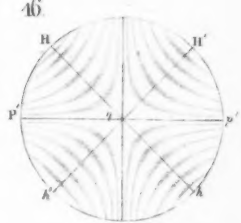
14.



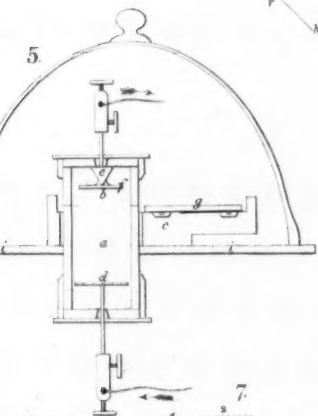
15.



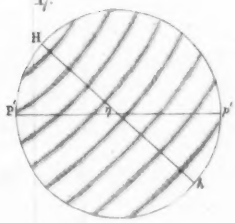
16.



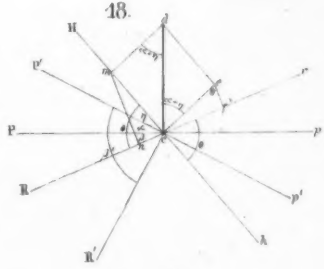
5.



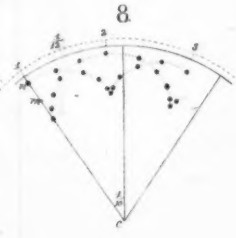
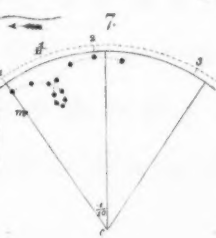
17.



18.



19.



Die erste Wirkung des Stromes wird darin bestehen ¹⁾, die Theilchen des zersetzt werdenden Körpers in eine solche Lage zu bringen, daß das Kation jedes Atoms der Kathode, das Anion der Anode zugewandt ist. Alsdann entfernen sich die beiden Ionen von einander, bewegen sich in entgegengesetzter Richtung und kommen so mit den ebenfalls wandernden benachbarten zusammen (Fig. 1 b Taf. II). Hierdurch sind sie aber in eine Lage gelangt, wo jedes Anion nach der Kathode, jedes Kation nach der Anode gerichtet ist. Es muß daher wieder eine Drehung jedes Atoms erfolgen, die entgegengesetzte Stellung eintreten, wenn ununterbrochen an derselben Elektrode derselbe Bestandtheil frei werden soll (Fig. 1 c, Taf. II.).

Es würde gewiß von großer Wichtigkeit seyn, wenn wir diese Bewegungen, welcher die kleinsten Theilchen eines Elektrolyten während des Durchganges des Stromes unterworfen sind, genauer, als in den allgemeinsten Umrissen darstellen könnten. Sie werden nicht allein über das Wesen der Elektrizität, sondern auch über die chemische Constitution der Körper Licht verbreiten.

Es scheint möglich, durch den Versuch die relativen Wege, welche die beiden Ionen während der Elektrolyse zurücklegen, in vielen Fällen zu bestimmen. Da uns im Folgenden dieser Punkt allein beschäftigen wird, so wollen wir ihn in der Zeichnung ebenfalls allein hervortreten lassen. Zu dem Ende wählen wir die Darstellungsart, die Berzelius in seinen Werken giebt, in welcher die beiden Ionen unter einander sich befinden und in horizontaler Richtung an einander verschieben (Fig. 2, Taf. II.). Gesetzt der Elektrolyt sey durch ein indifferentes, den Strom nicht leitendes Lösungsmittel in den flüssigen Zustand gebracht. Vermögen wir die Flüssigkeit an irgend einer bestimmten Stelle zu spalten, so werden wir nach der Elektrolyse in jedem Theile die Ionen in einem andern Verhältnisse finden, wie vor derselben. Dieses Verhältniß wird durch die

1) Vergl. Faraday §. 1705 Pogg. Ann. Ergänzungsbd. I, S. 263.

Wege bedingt, die jedes Ion während des Durchganges des Stromes zurücklegt.

Machen wir z. B. die Annahme, welche in den älteren Darstellungen stillschweigend vorausgesetzt wurde, daß die Wege einander gleich seyen, demnach die beiden wandernden Ionen sich in der Mitte ihrer ursprünglichen Entfernung begegnen, so lehrt ein Blick auf die Fig. 2 Taf. II, daß nach der Elektrolyse der Theil der Flüssigkeit, der an die Anode gränzt, ein halbes Aequivalent des Anions mehr, ein halbes Aequivalent des Kations weniger enthalten wird, wie vor derselben. Für den andern Theil, der mit der Kathode in Berührung stand, gilt natürlich das Umgekehrte. Unter Aequivalent ist die Menge des frei gewordenen Bestandtheils verstanden.

Legen die beiden Ionen nicht gleiche Wege zurück, begegnen sie sich nicht in der Mitte, so wird die Seite der Flüssigkeit, auf der das schneller sich bewegende Ion auftritt, um mehr als ein halbes Aequivalent desselben vermehrt, und um weniger als um ein halbes Aequivalent des andern vermindert worden seyn. Die Fig. 3 Taf. II. zeigt dieß für die Annahme, daß das Anion $\frac{1}{3}$, das Kation $\frac{2}{3}$ des Weges zurücklegt. Die Seite der Flüssigkeit an der Anode enthält nach der Zersetzung $\frac{1}{3}$ Aequivalent des Anions mehr, $\frac{2}{3}$ Aequivalent des Kations weniger, als vor derselben. Die andere Seite zeigt das umgekehrte Verhältniß.

Es gilt offenbar dieses Resultat allgemein. Legt das eine Ion $\frac{1}{n}$ des Weges zurück, das andere $\frac{n-1}{n}$, so wird die Seite der Flüssigkeit, in welcher ersteres auftritt, $\frac{1}{n}$ Aequivalent desselben mehr, $\frac{n-1}{n}$ Aequivalent des andern Ions weniger enthalten. Die entgegengesetzte Beziehung wird für die andere Seite des Elektrolyten gelten.

Die ersten Versuche, die Ueberführung der Ionen quantitativ zu bestimmen, wurden von Faraday ¹⁾ angestellt. Er behandelte jedoch den Gegenstand nur nebenbei, und

1) Experim. Untersuch. §. 525—530 Pogg. Ann. Bd. 32, S. 436.

beschränkte sich auf zwei Elektrolyte, verdünnte Schwefelsäure und eine Lösung von schwefelsaurem Natron. Je zwei Gefäße wurden mit bestimmten Mengen dieser Flüssigkeiten gefüllt und durch Asbest in Verbindung gesetzt. Darauf wurden sie in denselben Strom eingeschaltet, und nachdem die Zersetzung eine Zeitlang gedauert, der Asbest ausgehoben und der Inhalt der Analyse unterworfen. Es ist einleuchtend, daß diese Methode große Mängel besitzt und keine genauen Resultate erwarten läßt. Die Zahlen, welche Faraday aus zwei Versuchsreihen erhielt, zeigen dies hinreichend. Bei dem Natronsalze bestimmte er bloß die Schwefelsäure, welche frei geworden, und setzte stillschweigend voraus, daß die Hälfte derselben übergeführt sey.

Die Herren Daniell und A. Miller ¹⁾ sahen sich bei ihren schönen Untersuchungen über die Elektrolyse der Salze veranlaßt, der Ueberführung größere Aufmerksamkeit zu widmen. Sie bewirkten die Scheidung der Flüssigkeit durch Einschaltung einer Membrane. Die beiden Zellen, in welche dadurch das Gefäß getrennt wurde, füllten sie mit genau bestimmten Mengen der wässerigen Lösung des Elektrolyten und untersuchten sie nach der galvanischen Zersetzung.

Die Resultate, welche sie erhielten, sind sehr auffallend. Als sie nämlich schwefelsaures Kupferoxyd oder schwefelsaures Zinkoxyd als Elektrolyte wählten, fanden sie nach der Zerlegung in der Zelle, in welcher die Kathode tauchte, genau dieselbe Menge Metall wieder, die sie ursprünglich hineingebracht. Die Menge des reducirten Metalles, vermehrt um die Quantität desselben, die noch in der Flüssigkeit gelöst war, betrug gerade so viel, als vor der Elektrolyse vorhanden war. Demnach würden die Metalle Kupfer oder Zink bei der Elektrolyse gar nicht wandern; ihr Anion (S) legt allein die ganze Strecke zurück. Ein Ammoniumsalz (Salmiak) gab dasselbe Verhalten; das zusammenge-

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 18.

setzte Kation (NH^4) schließt sich jenen beiden an. Ueberführungen des Kations erhielten sie bei den Salzen: schwefelsaures Kali, salpetersaurer Baryt, schwefelsaure Talkerde. Sie betrug für das Kalium $\frac{1}{3}$, für das Baryum $\frac{1}{6}$, für das Magnesium $\frac{1}{12}$ Aequivalent. Die Verfasser schlossen aus diesen Versuchen, daß bei der Elektrolyse diejenigen Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzen, oder deren Oxyde sehr löslich in Wasser sind, der Fortführung in der Volta'schen Kette von der Anode zur Katode fähig sind, während diejenigen, welche keine so starke Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, ihren Ort behaupten. Bei sämtlichen Anionen, sogar bei den schwachen, wie WO^4 und CO^3 , fanden sie stets Ueberführungen.

In der Uebersetzung ihrer Abhandlung, welche sich in den Annalen von Poggendorff findet, werden die directen Zahlen aus den einzelnen Versuchen nicht vollständig mitgetheilt. Die Genauigkeit der Methode läßt sich daher nicht beurtheilen. Es scheint jedoch, daß dieselbe nicht befriedigte, da die Resultate nur in runden Zahlen angegeben werden. Auch findet sich ausdrücklich bemerkt, daß die Versuche nicht streng vergleichbar seyen, und daß die angegebenen Zahlen nicht als absolute Bestimmungen der von jedem Metalle in der Kette gewanderten Mengen betrachtet werden könnten.

Die Einschaltung der Blase muß nothwendig zwei Uebelstände im Gefolge haben. Der kleinere wird darin bestehen, daß der Inhalt jeder Zelle nach der Elektrolyse sich nicht genau ausheben läßt, daß entweder etwas in dem Diaphragma zurückbleibt, oder aus der andern Zelle hinzukömmt. Der gröfsere ist durch die räthselhafte Erscheinung bedingt, daß bei diesen Versuchen die Flüssigkeitsmasse in der negativen Zelle sich vermehrt, in der positiven vermindert. Sie wurde von Daniell häufig beobachtet, und ist in neuester Zeit von Wiedemann¹⁾ genauer untersucht worden. Letzterer faßt sie als eine Fortbewe-

1) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 321.

gung der gesammten Flüssigkeitsmasse von der Anode zur Kathode auf, und findet sie bei der Kupfervitriol- und Zinkvitriollösung stark ausgeprägt. Doppelt auffallend erscheint es daher, daß Daniell und Miller die Menge des Kupfers in der negativen Zelle unverändert fanden, da doch durch diese Fortführung eine Vermehrung hätte eintreten müssen.

Als Beweis, daß die Scheidewand der Fortführung der Ionen kein Hinderniß in den Weg legt, berufen die Verfasser sich auf die den Elektrotypen wohlbekannte Erfahrung, wonach in einer Kupfervitriollösung, in welcher der negative Pol in den höheren, der positive in den niederen Schichten angebracht ist, die Flüssigkeit um erstern während der Elektrolyse ärmer an Kupfer und zuletzt erschöpft wird. Sie stellten selbst einen derartigen Versuch an, indem sie ein langes Rohr mit zwei aufrechten Schenkeln mit einer starken Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd füllten und durch zwei Kupferstreifen mit der Batterie verknüpften. Die Flüssigkeit in dem negativen Schenkel wurde merklich heller, die im positiven dagegen dunkler. Sie schlossen daraus, daß das am letztern Orte ausgeschiedene Oxysulphion (\ddot{S}) Kupfer von der Anode löste, daß dieses jedoch nicht vermochte zur Kathode zu wandern, um das dort gefällte Metall zu ersetzen.

Diese nämliche Beobachtung wird fast um dieselbe Zeit von mehreren Physikern berichtet und zu Erörterungen über den Vorgang bei der Elektrolyse benutzt. Hr. Pouillet¹⁾ beschreibt sie an einer Goldlösung, die in einer U-förmigen Röhre enthalten war. Nachdem der Strom eine genügende Zeit hindurchgeleitet, fand er die Lösung in dem negativen Schenkel fast ihres Goldes beraubt, die in dem positiven Schenkel dagegen noch mit ihrem ursprünglichen Goldgehalte versehen. Er folgert daraus, »daß bei der Zersetzung des Goldchlorids und somit aller Metallsalze der positive Pol ohne zersetzende Wirkung bleibe, daß alle chemische Macht im negativen Pole liege,

1) Pogg. Ann. Bd. 65, S. 474.

dafs dieser das Gold aufnehme und das Chlor durch eine Reihe successiver Zersetzungen und Wiederherstellungen dem positiven Pol zur Entwicklung zusende.«

»Wenn beide Pole wirkten, setzt er hinzu, so wurde das am negativen Pole ausgeschiedene Metall zweierlei Ursprunges seyn; die eine Hälfte wäre daselbst direct gefällt, die andere käme vom positiven Pole her; beide Schenkel der Röhre würden dann während der ganzen Dauer des Processes in gleichem Grade ärmer an Gold werden müssen.«

Aufser den genannten Physikern bespricht Hr. Smee ¹⁾ unsern Fall.

Es ist sonderbar, wie dieser einfache Versuch so allgemein mißverstanden worden ist. Die Verdünnung, welche die Lösung am negativen Pole erleidet, beweist keineswegs, dafs das betreffende Metall während der Elektrolyse nicht wandert. Wir überzeugen uns davon sogleich, wenn wir einen Blick auf die Fig. 2 oder 3 Taf. II. zurückwerfen. Das Kation ist in obigem Falle im freien Zustande ein fester Körper, verläßt als solcher beim Ausscheiden durch den Strom das Lösungsmittel. Die Fig. 2 ist unter der Annahme entworfen, dafs die Ionen gleiche Wege zurücklegen und lehrt, dafs die Seite an der Kathode um $\frac{1}{2}$ Aequivalent des Kations nach der Elektrolyse vermehrt ist. Da nun ein Aequivalent desselben fest geworden, so wird die Lösung um $\frac{1}{2}$ Aequivalent vermindert, d. i. um $\frac{1}{2}$ Aequivalent des Salzes verdünnt seyn. Die Verdünnung mufs also auch, wenn das Kation wandert, am negativen Pole eintreten; sie mufs es offenbar unter allen Umständen, so lange nicht das Kation allein wandert, das Anion ruht. Erst in diesem und einzigen Falle wird an der Kathode die ursprüngliche Concentration bleiben.

Gerade diese Verdünnung, welche die Flüssigkeit um den negativen Pol in den Fällen erleidet, wo das Kation die Lösung verläßt, kann vortrefflich benutzt werden, um die Ueberführung quantitativ zu bestimmen. Ohne Ein-

1) Pogg. Ann. Bd. 65, S. 473.

schaltung von Asbest oder eines Diaphragmas wird leicht eine genaue Spaltung des Elektrolyten erreicht.

Die Fig. 4 Taf. II. stellt den einfachen Apparat dar, den ich zu diesem Ende construirt habe, und der mir zu den Versuchen gedient, die unten mitgetheilt werden.

Ein Glascylinder, welcher die Lösung des Elektrolyten aufnimmt, besteht aus zwei Theilen, einem größern *a* und einem kleinern *b*. Ersterer ist in ein Gefäß *c* eingekittet, das am besten aus Porcellan gewählt wird, und enthält die Anode *d*. Diese hat die Form einer runden durchlöcherten Platte und ist aus demselben Metalle angefertigt, dessen Salz der Elektrolyse unterliegt. Der Stift, der in ihrer Mitte befestigt, geht durch einen kleinen Kork in der Glasplatte, welche den Boden des Cylinders bildet und durch einen Schraubendeckel gehalten wird, hindurch und gestattet die Verbindung mit der galvanischen Kette. Man läßt die Anode nicht auf dem Boden aufliegen, sondern stellt sie etwas höher, damit die concentrirtere Lösung, die sich auf ihrer Oberfläche während der Elektrolyse bildet, durch die Löcher nach unten abfließen kann.

Der Kleinere Theil des Cylinders *b* ist oben durch eine ähnliche durchbohrte und verkorkte Glasplatte geschlossen und enthält die Kathode *e*, die ebenfalls an einen Stift befestigt ist, der nach außen hervorragt. Der Kathode mußte eine andere Form als der Anode gegeben werden. Besteht sie nämlich auch aus einer horizontalen Platte, so kann sich das Metall, das der Strom an der untern Fläche absetzt, nicht halten. Es fällt herab und setzt die Flüssigkeit in Bewegung. Um dies zu verhindern, dient als Kathode ein Metallkegel, der mit seiner Spitze auf die Mitte einer horizontalen runden Glasplatte *f* aufgekittet ist. Die Glasplatte *f* ist viel kleiner als der Querschnitt des Cylinders und annähernd so gewählt, daß die Punkte ihres Randes gleich weit von der Basis wie von der Spitze des Kegels abstehen. Dadurch kommen die Punkte der Kegeloberfläche ziemlich in dieselbe Entfernung von der Anode, und das ausgeschiedene Metall lagert sich auf alle

annähernd gleich stark ab. Die Basis des Kegels stößt dicht gegen die Deckplatte. Die Höhe desselben ist so gewählt, daß die angekittete Glasplatte *f* ungefähr in die Mitte der Höhe des Cylinders fällt. Der Kegel nebst dem Stifte besteht am besten aus Platin oder Gold. In Ermangelung derselben kann man auch Silber nehmen, dessen ich mich ebenfalls bedienen mußte.

Soll ein Versuch angestellt werden, so wird zuerst der untere eingekittete Theil des Cylinders sammt dem Gefäße *c*, mit der Lösung des Elektrolyten gefüllt. Dasselbe geschieht mit dem obern Theile, in welchem die Kathode sich befindet, wobei Sorge zu tragen, daß keine Luftbläschen im Innern bleiben. Durch eine Glasplatte *g*, welche auf dem offenen Rande dieses Cylinders abgeschliffen ist, kann ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit abgeschnitten werden. Ist dieses geschehen, so wird der Cylinder umgekehrt und mit der Glasplatte in das Gefäß *c*, neben den Cylinder *a* gesetzt. Um es bequem zu bewerkstelligen, geht ein Silberdraht *h* durch vier Löcher der Platte, die an den Ecken angebracht, und bildet dadurch zwei Handhaben. Das Gefäß *c* hat gerade eine Gröfse, welche dem Cylinder *a* und der Glasplatte *g* auf dem Boden neben einander Platz gestattet. Der Cylinder *a* ist ferner so eingekittet, daß der obere Rand desselben um die Dicke der Glasplatte über den Boden hervorragt, daß er also mit der obern Seite derselben in die nämliche Ebene zu liegen kommt. Der kleinere gefüllte Cylinder läßt sich daher leicht von der Platte über den untern Cylinder schieben und bildet alsdann damit ein Ganzes. Sein Inhalt wird in dieser Stellung vom Luftdrucke getragen.

Die Lösung, welche der Cylinder einschließt, erfährt während der Elektrolyse nur an den Elektroden eine Veränderung. Die Flüssigkeit um die Anode wird concentrirter und bleibt daher in dem untern Theile, die Flüssigkeit um die Kathode wird verdünnter und sammelt sich an der Decke an. Hat der Strom eine hinreichende Menge zerlegt, so schiebt man den obern Cylinder wieder auf die

Glasplatte zurück und hebt ihn damit heraus. Er wird von aussen von der anhängenden Flüssigkeit gereinigt, und der Inhalt sorgfältig in ein anderes Gefäß zur Analyse entleert. Wird nun der obere Cylinder mit der unveränderten Lösung gefüllt und diese Quantität ebenfalls analysirt, so erhält man neben der Menge des ausgeschiedenen Metalles die Data, aus denen sich die Ueberführung bestimmt.

Die Kathode ragt absichtlich nur bis zur Mitte des obern Cylinders, damit die Flüssigkeit an der Oeffnung unverändert bleibt, und die Mischung, welche beim Zurückschieben auf die Glasplatte an dieser Stelle mit der Flüssigkeit des Gefäßes *c* eintritt, keinen Nachtheil bewirkt. Damit diese Flüssigkeit während der Elektrolyse sich nicht durch Verdunstung concentrirt, ist die Vorrichtung in eine grofse mattgeschliffene Glasplatte *i* eingelassen und wird während des Versuches durch eine Glasglocke bedeckt. Die Fig. 5 Taf. II. stellt einen Durchschnitt des vollständig zusammengestellten Apparates dar. Die Dimensionen, welche der meinige besitzt, sind folgende: Der innere Durchmesser des Cylinders misst 54^{mm}, die innere Höhe des untern Theils 70^{mm}, die innere Höhe des obern 25^{mm}. Die Wandstärke des Glases beträgt 4½^{mm}, da dasselbe etwas dick genommen werden mufs. Dadurch, dafs die Kathode nur bis zur Mitte des obern Cylinders reicht, ist auch der Einflufs der Diffusion auf unsere Versuche vernichtet. Dieselbe wird während der verhältnismäfsig kurzen Dauer der Elektrolyse nur zwischen den Schichten in dem obern Cylinder thätig seyn und auf die Masse im untern ohne Wirkung bleiben; sie kann daher keine Fehler veranlassen.

Auch die Fortbewegung, die nach Wiedemann die Masse des Elektrolyten von der Anode zur Kathode erfährt, kann unsere Resultate nicht trüben, da sie unter den obigen Verhältnissen nicht einzutreten vermag. Der einzige Fehler, welcher, so weit ich sehe, bei meiner Methode sich einstellt und nicht vermieden werden kann, rührt daher, dafs das Metall, welches vom Strome ausgeschieden wird,

ein anderes Volumen hat, als das Salz, welches aus dem obern Theile weggeführt wird. Diese Aenderung des Volumens wird durch Zutritt oder Austritt von Flüssigkeit ersetzt. Die Zahlen, die wir für die Ueberführung finden, werden um den Gehalt dieser Flüssigkeitsmenge unrichtig seyn. Unser Fehler ist jedoch sehr unbedeutend und läßt sich wenigstens annähernd berechnen. Wir werden sehen, daß er schon für sehr concentrirte Lösungen nicht die Größe der unvermeidlichen Fehler der Analyse erreicht. Um so mehr wird dies für die verdünnteren Lösungen der Fall seyn, da er, wie man unmittelbar erkennt, im Allgemeinen proportional der Verdünnung abnehmen muß.

Neben den Apparat wurde ein Voltameter in den Strom eingeschaltet. Ich wählte dazu die bequeme und genaue Vorrichtung, welche Poggendorff angegeben und Silbervoltmeter genannt hat. Eine Silberschale, die als Kathode dient, enthält eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, in welche eine Silberplatte als Anode taucht. Da von letzterer während der Auflösung, die das austretende Anion (N) veranlaßt, leicht Theilchen losgehen und, auf die Schale fallend, das Gewicht des reducirten Silbers vergrößern, so wurde sie mit einem Ueberzuge von Leinen versehen.

Das erste Salz, welches ich zerlegte, war schwefelsaures Kupferoxyd, mit welchem auch Daniell und Miller arbeiteten, und das durch die Anwendung in der Galvanoplastik ein besonderes Interesse besitzt. Es ist der bequemste Elektrolyt für unsere Versuche, da sich bekanntlich das Kupfer cohärent ausscheidet und deshalb enge an die Oberfläche des Silberkegels anschließt.

1. Schwefelsaures Kupferoxyd.

Die Lösung, welche der Elektrolyse unterworfen wurde, war durch Verdünnung einer concentrirten auf ungefähr das doppelte Volumen hergestellt. Sie besaß bei der Temperatur 4,9° C. das spec. Gewicht 1,1036 und enthielt auf

1 Theil $\ddot{\text{S}}\text{Cu}$ 9,56 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{\text{S}}\text{Cu} + 5\text{H}$) 5,75 Th. Wasser.

Versuch A.

Die Elektrolyse wurde bei der Temperatur $4,7^\circ \text{C}$. vorgenommen und durch einen kleinen Grove'schen Becher bewirkt.

Der Strom dauerte 4 Stunden und reducirte im Voltameter 1,008 Gr. Ag, daher in der Minute 0,0042 Gr. Ag.

Diese Silbermenge ist aequivalent 0,2955 Gr. Cu

Um den Silberkegel fanden sich aber 0,2975 Gr. Cu.

Der Ueberschufs von 0,002 Gr. rührt ohne Zweifel von einer Oxydation des Kupfers her; wir legen bei der Berechnung stets die Zahl zu Grunde, welche aus den Angaben des Silbervoltameters abgeleitet ist.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 2,8543 Gr. $\ddot{\text{C}}\text{u}$

nach " " 2,5897 Gr. $\ddot{\text{C}}\text{u}$

Demnach wurde sie ver-

dünnt um: 0,2646 $\ddot{\text{C}}\text{u}$ oder 0,2112 Cu.

Das $\ddot{\text{C}}\text{u}$ war auf gewöhnliche Weise aus der kochenden Lösung durch Kali gefällt worden.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt demnach:

0,2955
— 0,2112

0,0843 Gr. d. i. $\frac{843}{2955} = 28,5$ Proc. des Aequivalentes.

Unser Versuch ergibt ein ganz anderes Resultat, als die Hrn. Daniell und Miller erhielten. Nach ihren Angaben hätte die Lösung im oberen Cylinder 0,2955 Gr. Cu während der Elektrolyse verlieren müssen.

Wir werden zunächst fragen, ob die Ueberführung für jede Stromstärke constant bleibt. Es wurde, um hierauf eine Antwort zu erhalten, die obige Lösung einem schwächeren und stärkeren Strome unterworfen.

Versuch B.

Der Strom eines Grove'schen Bechers wurde durch Einschaltung eines langen dünnen Neusilberdrahtes so geschwächt, daß er bei der Temperatur $5,3^{\circ}$ C, in 18 Stunden 4 Minuten 1,2273 Gr. Ag oder in der Minute 0,00113 Gr. Ag reducirte.

Die Silbermenge entspricht 0,3597 Gr. Cu

Um den Silberkegel fanden sich 0,3587 Gr. Cu

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse 2,8543 Gr. Cu

nach " " 2,535 Gr. Cu

Demnach wurde sie ver-

dünnt um: 0,3193 Gr. Cu od. 0,2549 Gr. Cu.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt daher:

0,3597

— 0,2549

0,1048 Gr. oder $\frac{1048}{3597} = 29,1$ Proc. des Aequiv.

Versuch C.

Der Strom dreier Grove'schen Becher reducirte bei der Temperatur $6,5^{\circ}$ C. in 2 Stunden 1,1503 Gr. oder in der Minute 0,00958 Gr. Ag.

Die Silbermenge entspricht 0,3372 Gr. Cu

Um den Silberkegel fanden sich 0,3374 Gr. Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse 2,8543 Gr. Cu

nach " " 2,5541 Gr. Cu

Demnach verlor sie: 0,3002 Gr. Cu od. 0,2396 Gr. Cu.

Die Menge des übergeführten Kupfers beträgt also

0,3372

— 0,2396

0,0976 Gr. oder $\frac{976}{3372} = 28,9$ Proc. des Aequiv.

Stellen

Stellen wir die Ergebnisse der drei Versuche zusammen:

Stromstärke.	Ueberführung.
113	29,1
420	28,5
958	28,9 Proc.
	Mittel 28,8 Proc.

so unterliegt keinem Zweifel, daß die Ueberführung von der Intensität des Stromes unabhängig ist. Ich habe es stets vermieden, sehr starke Ströme zu benutzen, da die Temperaturerhöhung, welche sie in der Lösung bewirken, störend wird. Der unmittelbare Einfluß derselben auf unsere Zahlen ist zwar leicht zu verhüten, indem man die elektrolysirte Lösung nach der Unterbrechung des Stromes nicht sogleich zur Analyse aushebt, sondern sie erst auf die Temperatur der Umgebung zurückkommen läßt. Nicht so gut kann man dagegen eine indirecte Störung der Temperaturerhöhung umgehen. Sie besteht darin, daß eine Menge kleiner Luftbläschen, die gewöhnlich die Oberfläche der Glasplatte unter der Kathode bedecken und sich nicht entfernen lassen, ausgeschieden werden. Daß diese Bläschen nicht Wasserstoffgas sind, lehrt schon der Ort, wo sie auftreten. Sollen starke Ströme benutzt werden, so ist es zweckmäfsig, die Lösung, ehe der Apparat damit gefüllt wird, möglichst von der absorbirten Luft zu befreien, was am bequemsten unter der Luftpumpe erreicht wird.

Die zweite Frage, die wir aufwerfen müssen, betrifft den Einfluß der Concentration auf die Ueberführung. Es wurden 6 Lösungen von Kupfervitriol sehr verschiedener Concentration der Elektrolyse unterworfen.

Lösung I.

Eine concentrirte Lösung wurde nur so weit verdünnt, daß eine Ausscheidung des Salzes an der Anode nicht zu befürchten war.

Sie hatte alsdann bei der Temperatur 4°,5 C. das speci-

fische Gewicht 1,1521 und enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\ddot{C}u$ 6,35 Th. Wasser oder auf 1 Th. $(\ddot{S}\ddot{C}u + 5\ddot{H})$ 3,69 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 5°,5 C. in 4 Stunden 1,0783 Gr. Ag. Diefs entspricht 0,3161 Gr. Cu.

Um den Silberkegel fanden sich 0,3168 Gr. Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse 4,2591 Gr. $\ddot{C}u$

nach " " 3,9725 Gr. $\ddot{C}u$

Sie verlor: 0,2866 Gr. $\ddot{C}u$ oder 0,2288 Gr. Cu.

Es beträgt also die Menge des übergeführten Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0,3161 \\ - 0,2288 \\ \hline 0,0873 \text{ oder } \frac{873}{3161} = 27,6 \text{ Proc.} \end{array}$$

Als Lösung II gilt die zuerst elektrolysirte, die für die Ueberführung 28,8 Proc. gab.

Lösung III.

Spec. Gewicht bei der Temp. 3°,6 C.: 1,0553.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{S}\ddot{C}u$ 18,08 Th. Wasser oder auf 1 Th. $(\ddot{S}\ddot{C}u + 5\ddot{H})$ 11,19 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 5°,5 C. in 5 Stunden 45 Min.: 0,8601 Gr. Ag. Diefs entspricht 0,2521 Gr. Cu.

Um den Silberkegel fanden sich 0,2520 Gr. Cu.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 1,5026 Gr. $\ddot{C}u$

nach " " 1,2895 Gr. $\ddot{C}u$

Sie verlor: 0,2131 Gr. $\ddot{C}u$ oder 0,1701 Gr. Cu.

Es beträgt sonach die Menge des übergeführten Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0,2521 \\ - 0,1701 \\ \hline 0,0820 \text{ Gr. oder } \frac{820}{2521} = 32,5 \text{ Proc.} \end{array}$$

Lösung IV.

Spec. Gewicht bei der Temperatur 3° C.: 1,0254.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\ddot{C}u$ 39,67 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S}\ddot{C}u + 5H$) 24,99 Th. Wasser.

Der Strom zwei Grove'scher Becher reducirte bei der Temperatur 4°,5 C. in 5 Stunden: 0,6969 Gr. Ag. Diefs ist äquivalent: 0,2043 Gr. Cu.

Das Kupfer, welches den Silberkegel bedeckte, konnte nicht mehr gewogen werden, da jn dieser verdünnten Lösung der gröfsere Theil schwammig niedergeschlagen war.

Die Lösung um die Kathode enthielt

vor der Elektrolyse: 0,6765 Gr. $\ddot{C}u$

nach " " 0,5118 Gr. $\ddot{C}u$

Sie verlor: 0,1647 Gr. $\ddot{C}u$ oder 0,1315 Cu

Daher beträgt die Ueberführung des Kupfers:

0,2043

— 0,1315

0,0728 Gr. oder $\frac{728}{2043} = 35,6$ Proc.

Lösung V.

Spec. Gewicht bei der Temperatur 4°,8 C.: 1,0135.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{S}\ddot{C}u$ 76,88 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S}\ddot{C}u + 5H$) 48,75 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 4°,3 C.: 0,3592 Gr. Ag. Diefs entspricht 0,1053 Gr. Cu.

Das Cu um den Silberkegel war schwammig.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse: 0,3617 Gr. $\ddot{C}u$

nach " " 0,2758 Gr. $\ddot{C}u$

Sie verlor: 0,0859 Gr. $\ddot{C}u$ od. 0,0686 Gr. Cu.

Daher beträgt die Ueberführung des Kupfers:

$$\begin{array}{r} 0,1053 \\ - 0,0686 \\ \hline 0,0367 \text{ Gr. oder } \frac{367}{1053} = 34,9 \text{ Proc.} \end{array}$$

Lösung VI.

Spec. Gewicht bei der Temp. 4°, 4 C.: 1,0071.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{S} \ddot{C}u$ 148,3 Th. Wasser oder auf 1 Th. ($\ddot{S} \ddot{C}u + 5H$) 94,5 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte bei der Temperatur 4°, 4 C. in 16 Stunden 25 Minuten 0,3859 Gr. Ag. Diefs entspricht 0,1131 Gr. Cu.

Das Cu um den Silberkegel war schwammig.

Die Lösung um die Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse 0,1867 Gr. $\ddot{C}u$

nach " " 0,0964 Gr. $\ddot{C}u$

Sie verlor; 0,0903 Gr. $\ddot{C}u$ od. 0,0721 Gr. Cu.

Die Ueberführung des Kupfers beträgt:

$$\begin{array}{r} 0,1131 \\ - 0,0721 \\ \hline 0,0410 \text{ Gr. oder } \frac{410}{1131} = 36,2 \text{ Proc.} \end{array}$$

Der Uebersicht wegen stellen wir die einzelnen Resultate zusammen.

No.	Spec. Gew.	Gehalt der Lösung.	Ueberführung des Kupfers.
I.	1,1521	1 Th. $\ddot{S} \ddot{C}u$ auf 6,35 Th. \ddot{H}	27,6 Proc.
II.	1,1036	1 " " " 9,56 "	28,8 "
III.	1,0553	1 " " " 18,08 "	32,5 "
IV.	1,0254	1 " " " 39,67 "	35,5 "
V.	1,0135	1 " " " 76,88 "	34,9 "
VI.	1,0071	1 " " " 148,3 "	36,2 "

} 35,6 Proc. als Mittel.

Die Zahlen für die Ueberführung bedürfen noch der kleinen Correction, die ich oben andeutete. Wir können dieselbe nur annähernd schätzen, da sich bei unserer Methode nicht ermitteln läßt, auf einen wie grofsen Theil der

Lösung sich die Verdünnung erstreckt. Die verdünnte Lösung, die man leicht während der Elektrolyse mit den Augen verfolgen kann, bildet sich unmittelbar an dem Mantel des Silberkegels, gleitet an demselben aufwärts und sammelt sich unter der Decke an. Um wenigstens eine Anschauung von der Gröfse dieser Correction zu erhalten, will ich sie unter einer bestimmten Annahme, die sich nicht weit von der Wirklichkeit entfernen wird, für die Lösung I. berechnen.

Die Flüssigkeit an der Kathode verlor 0,2866 Gr. Cu oder 0,5762 Gr. $\ddot{\text{S}}\text{Cu}$. Gesetzt dieser Verlust erstreckte sich auf eine so grofse Masse (x) derselben, dafs daraus eine Lösung von der Concentration No. II. entstehe. In diesem Quantum x sind vor der Elektrolyse $\frac{6,35}{7,35} x$ Wasser und $\frac{1}{7,35} x$ $\ddot{\text{S}}\text{Cu}$ enthalten. Nach der Elektrolyse wird es $\left(\frac{1}{7,35} x - 0,5762\right)$ Gr. $\ddot{\text{S}}\text{Cu}$ einschliessen und von der Concentration II. seyn, daher auf $\frac{6,35}{7,35} x$ Wasser $\frac{6,35}{7,35 \times 9,56} x$ $\ddot{\text{S}}\text{Cu}$ besitzen. Die gesuchte Masse ergibt sich demnach aus der Gleichung:

$$\frac{6,35}{7,35 \times 9,56} x = \frac{1}{7,35} x - 0,5762$$

und beträgt $x = 12,616$ Gr. Diese Masse hat vor der Elektrolyse das Volumen $\frac{12,616}{1,1521} = 10,9504$ Cubcent. Durch die Elektrolyse verliert sie 0,5762 Gr. $\ddot{\text{S}}\text{Cu}$ und erhält das Volumen $\frac{12,0398}{1,1036} = 10,9095$ Cubcent. Daher bewirkt die Wegführung der 0,5762 Gr. $\ddot{\text{S}}\text{Cu}$ eine Verminderung des Volumens von 0,0409 Cubcent. Nach Marchand und Scheerer¹⁾ hat das galvanoplastisch niedergeschlagene Kupfer die Dichtigkeit 8,914. Demnach nehmen die reducirten 0,3161 Gr. Cu das Volumen 0,0355 Cubcent. ein. Die Verminderung des Volumens überwiegt die Vermehrung.

1) Gmelin III, S. 374.

rum um $0,0409 - 0,0355 = 0,0054$ Cubcent. Dieses Volumen wird durch zutretende Lösung ersetzt. Sie wiegt $0,0054 \times 1,1521 \text{ Gr.} = 0,0062 \text{ Gr.}$ und enthält $0,00042 \text{ Gr. Cu.}$

Schon bei dieser concentrirtesten Lösung liegt daher der Fehler aufser Betracht. Desto mehr wird es bei den andern der Fall seyn.

Der Einfluß des Wassers auf die Gröfse der Ueberführung tritt deutlich aus der Versuchsreihe hervor. In dem Maafse, als die Verdünnung zunimmt, wächst die Ueberführung des Kations Cu und nimmt die des Anions (\ddot{S}) ab. Bei der Lösung IV scheint die Gränze des Einflusses erreicht zu seyn. Von da wird die Zahl annähernd constant.

Es bleibt ein dritter Umstand übrig, der auf die Ueberführung einwirken kann; ich meine die Temperatur. Unser Apparat gestattet nur bei Temperaturen zu arbeiten, die wir der umgebenden Luft mitzuthellen im Stande sind.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die ungefähr die Concentration besafs, wie

Lösung II.

Versuch D.

Während der Elektrolyse derselben schwankte die Temp. der Luft von $21^{\circ} - 18^{\circ} \text{ C.}$ Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirte in 4 Stunden 3 Min. $1,4247 \text{ Gr. Ag.}$ Diefs entspricht $0,4176 \text{ Gr. Cu.}$

Um den Silberkegel fanden sich $0,419 \text{ Gr. Cu.}$

Die Lösung an der Kathode enthielt:

vor der Elektrolyse $2,8921 \text{ Gr. Cu}$

nach " " $2,5191 \text{ Gr. Cu}$

Sie verlor $0,3730 \text{ Gr. Cu}$ od. $0,2977 \text{ Gr. Cu.}$

Demnach beträgt die Ueberführung des Kupfers

$$\begin{array}{r} 0,4176 \\ - 0,2977 \\ \hline \end{array}$$

$$0,1199 \text{ Gr. oder } \frac{1199}{4176} = 28,7 \text{ Proc.}$$

Innerhalb der Gränzen $4^{\circ} - 21^{\circ}$ C. zeigt sich kein Einfluß der Temperatur.

Der Kupfervitriol ist ein Salz, welches 5 Atome Krystallwasser bei der Ausscheidung aus wässriger Lösung bindet. Der merkwürdige Einfluß, den die Menge des Wassers auf die Ueberführung äußert, machte vor Allem die Untersuchung eines wasserfreien Salzes wünschenswerth. Ich wählte

2. Salpetersaures Silberoxyd.

Das Salz wurde vor der Auflösung geschmolzen, um es vollkommen neutral zu erhalten. Die Lösung reagirte nicht auf Lackmus. Es ist nicht so bequem zur Elektrolyse wie der Kupfervitriol, da sich nur in den ganz concentrirten Lösungen und bei nicht starken Strömen das Silber cohärent um den Kegel anlegt. Gewöhnlich wachsen die krystallinischen Dendriten rasch über die Glasplatte unter der Kathode und fallen herab.

Ich wählte solche Ströme, daß eine hinreichende Quantität Silber reducirt war, ehe das Herabfallen eintrat. Wenn dasselbe drohte, wurde die Elektrolyse beendet.

Lösung I.

Spec. Gew. bei der Temp. $11^{\circ},1$ C.: 1,3079

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\text{Ag}$ 2,48 Th. Wasser.

Der Strom eines Grove'schen Bechers reducirt bei der Temp. von $11^{\circ},2$ C. in $1\frac{1}{2}$ Stunden 1,2591 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode lieferte:
vor der Elektrolyse 17,4624 Gr. ClAg
nach " " 16,6796 " "

Sie büßte ein: 0,7828 Gr. ClAg oder 0,5893 Gr. Ag.
Demnach beträgt die Menge des übergeführten Silbers:

1,2591
— 0,5893

0,6698 Gr. oder $\frac{6698}{12591} = 53,2$ Proc.

Lösung II.

Spec. Gew. bei der Temp. $19^{\circ},2$ C.: 1,2788.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\text{Ag}$ 2,735 Th. Wasser.

Der Strom eines Elementes reducirte bei der Temp.
19° C. 1,909 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode lieferte:
vor der Elektrolyse 15,9364 Gr. ClAg
nach " " 14,7233 " "

Der Verlust beträgt: 1,2131 Gr. ClAg oder 0,9132 Gr. Ag.

Die Ueberführung des Silbers ist daher:

$$\begin{array}{r} 1,909 \\ - 0,9132 \\ \hline \end{array}$$

$$0,9958 \text{ Gr. oder } \frac{9958}{19090} = 52,2 \text{ Proc.}$$

Lösung III.

Spec. Gew. bei der Temp. 18°,4 C.: 1,1534.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{A}}\text{g}$ 5,18 Th. Wasser.

Der Strom eines Bechers reducirte bei der Temperatur
18°,4 C. in 1 Stunde $21\frac{1}{2}$ Min. 1,1124 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:
vor der Elektrolyse 8,6883 Gr. ClAg
nach " " 7,9569 " "

Der Verlust ist: 0,7314 Gr. ClAg. oder 0,5506 Gr. Ag.
Demnach beträgt die Menge des übergeführten Silbers:

$$\begin{array}{r} 1,1124 \\ - 0,5506 \\ \hline \end{array}$$

$$0,5618 \text{ Gr. oder } \frac{5618}{11124} = 50,5 \text{ Proc.}$$

Lösung IV.

Spec. Gew. bei der Temp. 18°,8 C. 1,0774.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{A}}\text{g}$ 10,38 Th. Wasser.

Der Strom 2 Elemente reducirte bei der Temperatur
18,8° C. in $\frac{1}{2}$ Stunde 0,4541 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:
vor der Elektrolyse 4,4156 Gr. ClAg
nach " " 4,1080 " "

Der Verlust ist: 0,3076 Gr. ClAg oder 0,2316 Gr. Ag.
Demnach beträgt die Menge des übergeführten Silbers:

$$\begin{array}{r} 0,4541 \\ - 0,2316 \\ \hline \end{array}$$

$$0,2225 \text{ Grm. oder } \frac{2225}{4541} = 49 \text{ Proc.}$$

Lösung V.

Spec. Gew. bei der Temp. $19^{\circ},2$ C. 1,0558.

Sie enthielt auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\text{Ag}$ 14,5 Th. Wasser.

Der Strom 2 Elemente reducirte bei der Temperatur $19^{\circ},2$ C. in 25 Min. 0,3937 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse 3,1731 Gr. ClAg

nach " " 2,8985 " "

Der Verlust beträgt: 0,2746 Gr. ClAg oder 0,2067 Gr. Ag.

Daher ist die Menge des übergeführten Silbers:

0,3937

— 0,2067

0,1870 Gr. oder $\frac{1870}{3937} = 47,5$ Proc.

Lösung VI.

Spec. Gew. bei der Temp. $18^{\circ},4$ C.: 1,0343.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\text{Ag}$ 23,63 Th. Wasser.

Der Strom 2 Elemente reducirte bei der Temperatur $18^{\circ},4$ C. in $\frac{1}{4}$ Stunde 0,3208 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse 1,9605 Gr. ClAg

nach " " 1,7358 " "

Der Verlust beträgt: 0,2247 Gr. ClAg oder 0,1691 Gr. Ag.

Demnach ist die Menge des übergeführten Silbers:

0,3208

— 0,1691

0,1517 Gr. oder $\frac{1517}{3208} = 47,3$ Proc.

Lösung VII.

Spec. Gew. bei der Temperatur $18^{\circ},5$ C. 1,0166.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\text{Ag}$ 49,44 Th. Wasser.

Der Strom 2 Becher reducirte bei der Temp. $18^{\circ},5$ C. in $45\frac{1}{4}$ Min. 0,2470 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,9485 Gr. ClAg

nach " " 0,7758 " "

Der Verlust beträgt: 0,1727 Gr. ClAg oder 0,1300 Gr. Ag.

Daher ist die Menge des übergeführten Silbers:

$$\begin{array}{r} 0,2470 \\ - 0,1300 \\ \hline \end{array}$$

$$0,1170 \text{ Gr. oder } \frac{1170}{2470} = 47,4 \text{ Proc.}$$

Lösung VIII.

Spec. Gew. bei der Temp. $18^{\circ},6 \text{ C.}$: 1,0076.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\text{Ag}$ 104,6 Th. Wasser.

Der Strom 3 Elemente reducirte bei der Temperatur $18^{\circ},6 \text{ C.}$ in 41 Min. 0,1888 Gr. Ag.

Das Silber schied sich in dieser sehr verdünnten Lösung um den Silberkegel zuerst schwarz und schwammig aus, wie es Poggendorff beschrieben ¹⁾, und wurde später gelblich weiß und krystallinisch.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,4515 Gr. ClAg

nach " " 0,3197 " "

Der Verlust beträgt: 0,1318 Gr. ClAg oder 0,0992 Gr. Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist:

$$\begin{array}{r} 0,1888 \\ - 0,0992 \\ \hline \end{array}$$

$$0,0896 \text{ Gr. oder } \frac{896}{1888} = 47,4 \text{ Proc.}$$

Lösung IX.

Spec. Gew. bei der Temp. $9^{\circ},6 \text{ C.}$ 1,0044.

Sie enthält auf 1 Th. $\ddot{\text{N}}\text{Ag}$ 247,3 Th. Wasser.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. $9^{\circ},6 \text{ C.}$ in 1 Stunde 3 Min. 0,0863 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode lieferte:

vor der Elektrolyse 0,1916 Gr. ClAg

nach " " 0,1316 " "

Der Verlust beträgt: 0,0600 Gr. ClAg oder 0,0452 Gr. Ag.

Daher ist die Ueberführung des Silbers:

$$\begin{array}{r} 0,0863 \\ - 0,0452 \\ \hline \end{array}$$

$$0,0411 \text{ Gr. oder } \frac{411}{863} = 47,6 \text{ Proc.}$$

1) Pogg. Ann. Bd. 75, S. 338.

Wir stellen wieder die Resultate, welche die 9 verschiedenen Lösungen geliefert, übersichtlich zusammen.

No.	Spec. Gew.	Gehalt.	Ueberführung des Silbers.
I.	1,3079	1 Th. \ddot{N} Ag auf 2,48 Th. H	53,2 Proc.
II.	1,2788	1 " " " 2,73 "	52,2 "
III.	1,1534	1 " " " 5,18 "	50,5 "
IV.	1,0774	1 " " " 10,38 "	49 "
V.	1,0558	1 " " " 14,5 "	47,5 "
VI.	1,0343	1 " " " 23,63 "	47,3 "
VII.	1,0166	1 " " " 49,44 "	47,4 "
VIII.	1,0076	1 " " " 104,6 "	47,4 "
IX.	1,0044	1 " " " 247,3 "	47,6 "

47,44 Proc. Mittel

Die Correction, deren diese Zahlen bedürfen, ist auch hier selbst für die Lösung I. so klein, daß sie innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Sie beträgt, wenn wir wieder dieselbe Annahme, wie beim Kupfervitriol machen, auf die 0,6698 Gr. übergeführten Ag: 0,0005 Gr. Der Einfluß des Wassers äußert sich beim Silbersalpeter in entgegengesetzter Weise, wie beim Kupfervitriol. Mit der wachsenden Menge des Lösungsmittels nimmt die Ueberführung des Kations Ag ab, die des Anions (\ddot{N}) zu. Bei der Lösung V. erreicht die Einwirkung des Wassers eine Gränze. Eine größere Verdünnung ändert die Zahl nicht weiter.

In den beiden Salzen, die jetzt vorliegen, sind beide Ionen verschiedene Stoffe. Ich untersuchte nun die Verbindungen desselben Kations mit verschiedenen Anionen und wählte dazu das schwefelsaure und essigsaure Silberoxyd. Diese beiden Salze sind zwar schwer in Wasser löslich, jedoch für unsere Vorsicht noch hinreichend, um scharfe Resultate zu geben.

3. Schwefelsaures Silberoxyd.

Versuch A.

Spec. Gew. der Lösung bei der Temp. 15° C.: 1,0078.

Die Lösung enthielt auf 1 Th. \ddot{S} Ag 123 Th. Wasser.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp.
15° C. in 24 Min. 0,1099 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:
vor der Elektrolyse 0,4166 Gr. ClAg
nach " " 0,3358 " "

Der Verlust beträgt: 0,0808 Gr. ClAg oder 0,0608 Gr. Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist daher:

$$\begin{array}{r} 0,1099 \\ - 0,0608 \\ \hline 0,0491 \text{ Gr. oder } \frac{491}{1099} = 44,67 \text{ Proc.} \end{array}$$

Versuch B.

Der Strom von 4 Elementen reducirte in 25 Minuten
0,1127 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:
vor der Elektrolyse 0,4090 Gr. ClAg
nach " " 0,3261 " "

Der Verlust ist: 0,0829 Gr. ClAg oder 0,624 Gr. Ag.

Daher ist die Menge des übergeführten Silbers:

$$\begin{array}{r} 0,1127 \\ - 0,0624 \\ \hline 0,0503 \text{ Gr. oder } \frac{503}{1127} = 44,63 \text{ Proc.} \end{array}$$

Versuch C.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp.
19°,4 C. in 23½ Min. 0,1108 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode lieferte:
vor der Elektrolyse 0,3539 Gr. ClAg.
nach " " 0,2720 " "

Der Verlust beträgt: 0,0819 Gr. ClAg oder 0,0616 Gr. Ag.

Die Ueberführung des Silbers ist also:

$$\begin{array}{r} 0,1108 \\ - 0,0616 \\ \hline 0,0492 \text{ Gr. oder } \frac{492}{1108} = 44,4 \text{ Proc.} \end{array}$$

Die Resultate der drei Versuche:

44,67 Proc.

44,63 "

44,4 "

geben das Mittel: 44,57 Proc.

4. Essigsaures Silberoxyd.

Versuch A.

Spec. Gew. der Lösung bei der Temp. 14° C.: 1,0060.

Sie enthält auf 1 Th. AcAg 126,7 Th. Wasser.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 14° C. in 1 Stunde 21 Min. 0,2197 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,3736 Gr. ClAg

nach " " 0,2631 " "

Der Verlust beträgt: 0,1105 Gr. ClAg oder 0,0832 Gr. Ag.

Demnach ist die Ueberführung des Silbers

0,2197

— 0,0832

0,1365 Gr. oder $\frac{1365}{2197} = 62,13$ Proc.

Versuch B.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 15° C. in 1 Stunde 7 Min. 0,1892 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,3656 Gr. ClAg

nach " " 0,2728 " "

Der Verlust beträgt: 0,0928 Gr. ClAg oder 0,0699 Gr. Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist:

0,1892

— 0,0699

0,1193 Gr. oder $\frac{1193}{1893} = 63$ Proc.

Versuch C.

Spec. Gew. bei der Temp. 15° C.: 1,0045.

Der Strom von 4 Elementen reducirte bei der Temp. 15° C. in 1 Stunde 13 Min. 0,1718 Gr. Ag.

Die Lösung an der Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,2825 Gr. Cl Ag

nach " " 0,1977 " "

Der Verlust beträgt: 0,0848 Gr. Cl Ag oder 0,0638 Gr. Ag.

Die Menge des übergeführten Silbers ist:

0,1718

0,0638

0,1080 Gr. oder $\frac{1080}{1718} = 62,86$ Proc.

Aus den Resultaten der drei Versuche

62,13 Proc.

63 "

62,86 "

ergibt sich das Mittel: 62,66 Proc.

Ueberblicken wir die Zahlen, welche die drei Salze des Silbers geliefert, so springt sogleich die Thatsache hervor, daß dasselbe Kation in Verbindung mit verschiedenen Anionen bei sonst gleichen Lösungsverhältnissen in verschiedener Menge wandert.

Beim Ag($\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ac}}$)	ist die Ueberführung des Ag	62,6 Proc.,
	des $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ac}}$	37,4 Proc.
" Ag($\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$)	" "	Ag 47,4 Proc.,
	des $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$	52,6 Proc.
" Ag($\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$)	" "	Ag 44,6 Proc.,
	des $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$	55,4 Proc.

Ist die Deutung, welche wir im Anfange dieses Aufsatzes für die Ueberführung gefunden, richtig, so verhalten sich die Wege, welche während der Elektrolyse zurückgelegt werden:

von Ag und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ac}}$ wie 100 : 59,7

von Ag und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$ wie 100 : 110,9

von Ag und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$ wie 100 : 124,2.

Es ist in diesen Zahlen eine Beziehung zur chemischen Verwandtschaft nicht zu verkennen. Jeder Chemiker erklärt von den drei Anionen, die uns beschäftigen, das $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ac}}$ als das schwächste, das $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$ als das stärkste.

Dieselbe Relation tritt hervor, wenn wir die Ueberführungen beim $(\ddot{S})\text{Cu}$ und $(\ddot{S})\text{Ag}$ vergleichen. Bei dem ersten dieser beiden Elektrolyte, die dasselbe Anion enthalten, beträgt unter gleichen Lösungsverhältnissen die Wanderung des \ddot{S} 64,4 Proc., des Cu 35,6 Proc., während bei dem zweiten die des \ddot{S} 55,4 Proc., des Ag 44,6 Proc. ist. Die relativen Wege sind daher bei \ddot{S} u. Cu: 100 u. 55,3
bei \ddot{S} u. Ag: 100 u. 80,5.

Um den bemerkten Zusammenhang zu deuten, drängt sich leicht folgende Betrachtung auf. Von mehreren Anionen, werden wir dasjenige, welches in der Vereinigung mit demselben Kation den grössten Weg zur Anode zurücklegt, für das elektronegativste erklären. Analoges gilt von mehreren Kationen, die mit demselben Anion vorliegen. Je weiter aber zwei Stoffe in der Spannungsreihe von einander abstehen, desto kräftiger erscheint ihre chemische Verwandtschaft. Wir würden darnach in den Wegen, welche die Ionen während der Elektrolyse zurücklegen, ein Maass für die chemische Verwandtschaft suchen dürfen. Ich bin jedoch weit davon entfernt, diese Auffassung bereits auf obige Zahlen zu übertragen. Beachten wir, dass Kupfer in elektrischer Hinsicht positiver als Silber erscheint, dass die Menge des Wassers auf die Ueberführung einen so entschiedenen Einfluss übt, so ist an eine Theorie noch lange nicht zu denken.

Ich wage noch nicht, eine Erklärung von dem Einflusse des Wassers zu geben. Bei der Hypothese, die wir hierüber aufstellen, müssen wir wohl festhalten, dass die Neutralität der Lösung durch die Elektrolyse nicht gestört wird, dass nie an der Kathode freie Säure auftritt. Wir können bei unseren Versuchen die Ueberführung eben so gut ermitteln, wenn wir in der Lösung um die Kathode die Säure, als wenn wir die Basis quantitativ bestimmen. Ich werde jedesmal bei diesen Arbeiten den ersten Weg vorziehen, wenn die analytischen Methoden die Säure schärfer ermitteln lassen.

Bei meinen Versuchen mit den vier Salzen wurde nie Wasserstoff an der Kathode neben dem Metalle ausge-

schieden, obgleich sehr verdünnte Lösungen elektrolysiert worden sind. Ich hatte natürlich alle Sorgfalt angewendet, neutrale Lösungen herzustellen und freie Säure auszuschließen. Wenn Hr. Smee ¹⁾ für die Elektrolyse des Kupfervitriols ein anderes Resultat gefunden, so ist dies bloß scheinbar der Fall. Zur Stütze der ältern Ansicht über die galvanische Zersetzung, wonach allein das Wasser zerlegt wird und das Metall der Reduction, welche der ausgeschiedene Wasserstoff veranlaßt, zuzuschreiben ist, beruft nämlich Hr. Smee sich auf den Versuch, wo er Kupfervitriollösung in einem hohen Glase mittelst Kupferelektroden zersetzte und zwar so, daß die negative oben, die positive unten befindlich war. Er sah an ersterer Kupfer sich ausscheiden, anfangs in compacter, später in schwammförmiger Gestalt, dann Wasserstoff entweichen, während die oberen Schichten sich allmählig vollständig entfärbten und die untere positive Elektrode sich mit einer dicken Lage Kupferoxyd überzog. Mit Ausnahme der Bemerkung über die Anode habe ich denselben Erfolg stets gesehen, als die Kathode in meinem Apparate die Gestalt einer horizontalen Platte hatte. Legen wir sie auf die Oberfläche der Lösung, so daß nur ihre untere Fläche damit in Berührung steht, so tritt das Kupfer bei nicht zu schwachen Strömen sogleich schwammförmig auf; es fällt bald herab und läßt eine reine Wasserfläche an der Kathode, wodurch natürlich Wasserstoff erscheinen muß. Es folgt dies so unmittelbar aus Fig. 2 oder 3 Taf. II., daß eine weitere Erörterung überflüssig ist. Eben um diesen Erfolg zu verhindern, erhielt meine Kathode die Form eines Kegels.

Daniell ²⁾ hat bereits unwiderleglich den Wasserstoff, der sich während der galvanischen Zersetzung aus der wässerigen Lösung eines Salzes der Alkalien oder alkalischen Erden entwickelt, als secundär dargethan. Es ist bekannt, daß wenn Salze von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, auch vollkommen neutral, in wässriger Lösung

den

1) Pogg. Ann. Bd 65, S. 473.

2) Pogg. Ann. Ergänzbd. I, S. 565.

den Strom leiten, neben den Metallen Wasserstoff frei wird. Ist dieser Wasserstoff ebenfalls secundär? Nichts ist leichter, als diese Frage zu beantworten. Es wurde eine Lösung von $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{F}}\text{e}$, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren von freier Säure gereinigt war, neben einem Silbervoltameter in den Strom eingeschaltet. In die Lösung tauchte eine Eisenplatte als Anode, eine Platinplatte als Kathode. Die Flüssigkeit um letztere ist nach der Elektrolyse so neutral, wie vor derselben. Ist der Wasserstoff secundären Ursprunges, so wurde er durch einen Theil des frei werdenden Eisens, welcher das Wasser zersetzte, indem er den Sauerstoff aufnahm, entbunden. Es muß alsdann dem reducirten Eisen Eisenoxydul beigemengt seyn, und die Menge $\ddot{\text{F}}\text{e}$, die man aus demselben darstellt, wird so viel Eisen enthalten, als dem Silber aequivalent ist. Folgende beiden Versuche lehren dies deutlich.

Versuch A.

Der Strom 3 Elemente reducirte im Silbervoltameter 3,672 Gr. Ag, das 0,9537 Gr. Fe aequivalent ist. Das ausgeschiedene Eisen wurde in Königswasser gelöst und als $\ddot{\text{F}}\text{e}$ durch Ammoniak gefällt.

Das $\ddot{\text{F}}\text{e}$ wog 1,3625 Gr., enthielt also 0,9542 Gr. Fe.

Versuch B.

Das reducirte Silber wog 3,0649 Gr. und ist aequivalent 0,7960 Gr. Fe.

Das $\ddot{\text{F}}\text{e}$ wog 1,1375 Gr. und enthielt 0,7966 Gr. Fe.

Ueber den Einfluß des Wassers auf die Wanderungen werden wir nähere Aufklärung erhalten, wenn wir ein anderes Lösungsmittel substituiren. Leider ist unsere Wahl in dieser Hinsicht sehr beschränkt. Der Alkohol absolutus ist die einzige Flüssigkeit, die das Wasser ersetzen kann, jedoch nur in wenigen Fällen, da er nur wenige Elektrolyte löst.

Von unseren vier Salzen ist allein das $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{A}}\text{g}$ in Alkohol absolutus löslich. In höherer Temperatur ist es leichtlös-

lich, in niederer, bei welcher allein, schon der Flüchtigkeit des Alkohols wegen, die Elektrolyse vorgenommen werden kann, schwerlöslich. Eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung behielt bei der Temperatur 5° C. nur 1 Th. NAg in 30,86 Th. Alkohol.

Etwas verdünnter war die Lösung, welche der Elektrolyse unterworfen wurde. Die mit Siegelack angekittete Glasplatte unter der Kathode war mit einer angeschraubten Elfenbeinplatte vertauscht, und der Cylinder *a* mit Gyps in das Gefäß *c* eingesetzt. Die Lösung leitete schlecht.

Versuch A.

Der Strom von 6 Elementen reducirte in 3 Stunden 32 Min. bei der Temp. 3,8° C. 0,2521 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,9181 Gr. ClAg

nach " " 0,7264 " "

Der Verlust beträgt: 0,1917 Gr. ClAg oder 0,1443 Gr. Ag.

Demnach ist die Ueberführung des Silbers

0,2521

— 0,1443

0,1078 Gr. oder $\frac{1078}{2521} = 42,8$ Proc.

Versuch B.

Der Strom von 6 Elementen reducirte bei der Temp. 5° C. in 2 Stunden 22 Min. 0,1367 Gr. Ag.

Die Lösung um die Kathode gab:

vor der Elektrolyse 0,8743 Gr. ClAg

nach " " 0,7700 " "

Der Verlust beträgt: 0,1043 Gr. ClAg oder 0,0785 Gr. Ag.

Die Ueberführung des Ag ist also:

0,1367

— 0,0785

0,0582 Gr. oder $\frac{582}{1367} = 42,6$ Proc.

Demnach beträgt in der Alkohollösung die Ueberführung

des Ag 42,7 Proc., des N 57,3 Proc.

und die relativen Wege sind 100 und 134,2.

Dieses Resultat, das man nicht erwartet, mahnt zu großer Vorsicht in der Deutung unserer Zahlen. Ich beabsichtige zunächst solche Salze zu studiren, die in Alkohol absolutus auch bei niederer Temperatur leichtlöslich sind, und hoffe in der nächsten Mittheilung die Ergebnisse für die Salze des Zinks, Cadmiums, Eisens, Mangans u. s. w. vorlegen zu können. Bei mehreren derselben scheidet sich Wasserstoff an der Kathode während der Elektrolyse aus. Da die Lösung sich jedoch daselbst verdünnt, so läßt sich mein Apparat leicht durch eine kleine Modification auch für diese Untersuchung geeignet erhalten. Ich gedenke alsdann auch auf die Methode von Daniell und Miller und ihre abweichenden Resultate zurückzukommen.

II. *Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche;*
von H. Helmholtz.

Die Grundsätze für die Lösung solcher Aufgaben, in denen die Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern in Betracht kommt, sind durch Smaasen und Kirchhof hingestellt worden. Indessen reichen unsere mathematischen Hülfsmittel nur in wenigen der einfachsten Fälle aus, um mittels jener Grundsätze die Lösung der genannten Aufgaben wirklich vollständig durchführen zu können. Es stellen sich hier dieselben Schwierigkeiten in den Weg wie bei den Problemen der Vertheilung statischer Elektricität auf der Oberfläche leitender Körper, Problemen, welche in mathematischer Beziehung die nächste Verwandtschaft mit denen der Stromvertheilung haben. Dazu kommt, daß wir bisher noch nicht im Stande sind,

die Stromintensitäten in anderen als linearen Leitern practisch zu messen, daher würden wir Ergebnisse der Theorie für das Innere der durchströmten körperlichen Leiter nicht einmal mit der Wirklichkeit vergleichen können. Desto grössere practische Wichtigkeit haben in neuerer Zeit solche Aufgaben, bei denen die Stromintensität in Verbindungen von körperlichen und linearen Leitern zu bestimmen ist, namentlich durch die thierisch - elektrischen Versuche erhalten. Für sie lassen sich, auch wo die Vertheilung der Ströme im Innern des körperlichen Leiters unbekannt ist, mehrere sehr einfache Gesetze nachweisen, die eine große Zahl der bei Versuchen in Betracht kommenden Fragen zu lösen geeignet sind. Ich werde im Folgenden zuerst die hierher gehörigen Theoreme, welche ich gefunden habe, erweisen, dann die Versuche berichten, durch welche ich sie, so weit es anging, zu bestätigen suchte, und endlich die Art ihrer Anwendung auf die thierisch - elektrischen Versuche kurz auseinander setzen.

I. Ich beginne mit einem Satze, den wir mit du Bois-Reymond das *der Superposition der elektrischen Ströme* nennen können. Er ist nicht ganz neu; denn für lineare Leitersysteme kann man ihn unmittelbar aus Kirchhoff's allgemeinen Formeln herauslesen; für körperliche Leiter, in welche die Elektrizität aus linearen einströmt, hat ihn Smaasen ¹⁾ ausgesprochen, und du Bois-Reymond ²⁾ baut einige seiner Schlüsse auf die Einsicht, daß es ein solches Princip geben müsse. Aber da ich es nirgends in ganz allgemeiner Form bewiesen fand, und es in dem Folgenden vielfach gebrauchen werde, so hielt ich für nöthig, es hier zuvörderst in voller Allgemeinheit hinzustellen.

Man kann es folgendermaßen aussprechen:

Wenn in einem beliebigen Systeme von Leitern elektromotorische Kräfte an verschiedenen Stellen vorkommen, so ist die elektrische Spannung in jedem Punkte des durchströmten Systems gleich der algebraischen Summe derjeni-

1) Poggendorff's Ann. Bd. 69, S. 161.

2) Unters. über thier. Elektr. Bd. I, S. 647.

gen Spannungen, welche jede einzelne der elektromotorischen Kräfte unabhängig von den anderen hervorbringen würde. Und ebenso sind die mit drei rechtwinklichen Axen parallelen Componenten der Stromintensität gleich der Summe der entsprechenden Componenten, welche den einzelnen Kräften zugehören.

Der Beweis ergibt sich sehr leicht aus den drei Bedingungen, welche Kirchhof ¹⁾ für die Stromvertheilung in Systemen körperlicher Leiter als nothwendig und ausreichend erwiesen hat. Wir nehmen an, dafs das System aus Stücken von verschiedenem Material zusammengesetzt sey, und bezeichnen innerhalb eines solchen Stückes die elektrische Spannung in dem Punkte, dessen Coordinaten x, y, z sind mit u , die nach innen gerichtete Normale eines Punktes der Oberfläche oder der Berührungsfläche mit einem andern Stücke des Systems mit n , die Leitungsfähigkeit mit k , und dieselben Gröfsen für ein anstossendes Stück von anderem Material mit u_1, n_1, k_1 , so sind die drei Bedingungen für das dynamische Gleichgewicht der Electricität:

1) für jeden Punkt im Innern:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{d^2 u}{dy^2} + \frac{d^2 u}{dz^2} = 0.$$

2) für jeden Punkt der Berührungsfläche zweier Stücke von verschiedenem Material:

$$k \frac{du}{dn} + k_1 \frac{du_1}{dn_1} = 0.$$

Darin liegt gleichzeitig, dafs an der freien Oberfläche, jenseits welcher wir $k_1 = 0$ setzen müssen,

$$\frac{du}{dn} = 0.$$

3) für jeden Punkt einer Fläche in welcher eine elektromotorische Kraft ihren Sitz hat:

$$u - u' = U$$

wo U die constante Spannungsdifferenz bezeichnet.

1) Pogg. Ann. Bd. 75, S. 189.

Denken wir uns nun die elektromotorischen Kräfte in zwei Gruppen A und B gesondert, und nennen die Spannungen, welche unter dem Einflusse der gleichzeitigen Wirkung der Kräfte aus der Gruppe A und derer aus B eintreten, wie bisher u , die von den Kräften A allein hervorgerufenen v , die von den Kräften B allein hervorgerufenen w , so behauptet unser Princip, dafs

$$u = v + w.$$

Ich will zunächst nachweisen, dafs die Function $(v+w)$ statt u in die obigen drei Bedingungsgleichungen gesetzt, dieselben identisch macht.

Da v und w die elektrischen Spannungen seyn sollen, welche bei der Durchströmung des Systems unter dem Einflusse der betreffenden elektrischen Kräfte aus der Gruppe A oder B eintreten, so mufs ein jedes von ihnen einzeln genommen die drei obigen Bedingungen erfüllen. Wir haben also für jeden Punkt im Innern

$$1_a) \quad \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = 0$$

$$1_b) \quad \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = 0$$

für jeden Punkt der Trennungsfläche zweier Stücke von verschiedenem Widerstande

$$2_a) \quad k \frac{dv}{dn} + k_1 \frac{dv_1}{dn_1} = 0$$

$$2_b) \quad k \frac{dw}{dn} + k_1 \frac{dw_1}{dn_1} = 0$$

für jeden Punkt einer elektromotorischen Fläche, dessen Kräfte der Gruppe A angehören

$$3_a) \quad v - v_1 = U$$

$$3_b) \quad w - w_1 = 0$$

oder für jeden, dessen Kräfte der Gruppe B angehören

$$4_a) \quad v - v_1 = 0$$

$$4_b) \quad w - w_1 = U.$$

Berücksichtigt man nun, dafs wenn $u = v + w$ ist,

$$\frac{du}{dn} = \frac{d(v+w)}{dn} = \frac{dv}{dn} + \frac{dw}{dn}$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{d^2(v+w)}{dx^2} = \frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2w}{dx^2}$$

u. s. w.

so erhält man sogleich durch Addition der Gleichungen 1_a und 1_b die Gleichung 1, durch Addition von 2_a und 2_b die Gleichung 2, durch Addition von 3_a und 3_b oder 4_a und 4_b die Gleichung 3. Somit sind alle Bedingungen der Stromvertheilung erfüllt, wenn wir $u=v+w$ setzen, und da Kirchhof nachgewiesen hat, dafs nur eine Function existiren kann, welche alle diese Bedingungen erfüllt, so folgt, dafs $u=v+w$ diese Function sey.

Wie wir nun die Gesamtzahl der vorhandenen elektromotorischen Kräfte in zwei beliebige Gruppen *A* und *B* zerlegt haben, so können wir auch wieder *A* in zwei kleinere Gruppen *C* und *D* theilen, *B* in *E* und *F*. Durch die Kräfte der Gruppe *C* allein möge die Spannung *q* hervorgebracht werden, durch *D* oder *E* oder *F* beziehlich die Spannungen *r* oder *s* oder *t*. Wir haben dann entsprechend dem vorigen Falle

$$v=q+r$$

$$w=s+t$$

$$u=v+w=q+r+s+t.$$

So können wir die Theilung der Kräfte offenbar beliebig weit fortsetzen.

Auch braucht man die elektromotorische Kraft *U* irgend eines Punktes in einer elektromotorischen Fläche, nicht ganz in die eine oder andere Gruppe hineinzunehmen, sondern kann sie selbst in zwei Theile *V* und *W* theilen, so dafs

$$U=V+W$$

und *V* in die Gruppe *A*, *W* in die Gruppe *B* kommt. Die dritte Bedingungsgleichung wird dann an dieser Stelle folgende:

$$v-v_1=V$$

$$w-w_1=W$$

daraus folgt

$$u - u_1 = (v + w) - (v_1 + w_1) = V + W = U$$

wie es die Gleichung 3 verlangt.

Somit ist das Princip der Superposition für die elektrischen Spannungen vollständig erwiesen. Es darf natürlich nur bei constanten elektromotorischen Kräften angewendet werden. Hängen diese Kräfte dagegen von der Stromesdichtigkeit ab, so bekommt die dritte Bedingungs-gleichung eine andere Form, welche die einfache Addition nicht mehr zuläßt.

Ich bemerke noch, daß es zuweilen vortheilhaft ist, zu den vorhandenen elektromotorischen Kräften eines leitenden Systems noch andere hinzuzudenken, und die vorhandenen Spannungen als die Differenz der den gesammten und der den hinzugesetzten Kräften zugehörigen Spannungen zu betrachten, ein Verfahren, welches nach dem bewiesenen Principe offenbar erlaubt ist.

Aus dem für die Spannungen bewiesenen Satze folgt sogleich der entsprechende für die Componenten der Stromintensität. Sind erstere u oder v oder w , so sind letztere nach der Axe der x beziehlich

$$-k \frac{du}{dx}, \text{ oder } -k \frac{dv}{dx}, \text{ oder } -k \frac{dw}{dx}$$

und aus

$$u = v + w$$

folgt

$$k \frac{du}{dx} = k \frac{dv}{dx} + k \frac{dw}{dx}$$

und ebenso nach den beiden anderen Axen.

$$k \frac{du}{dy} = k \frac{dv}{dy} + k \frac{dw}{dy}$$

$$k \frac{du}{dz} = k \frac{dv}{dz} + k \frac{dw}{dz}$$

II. Die folgenden Sätze beziehen sich auf den Fall, wo constante elektromotorische Kräfte von beliebiger Zahl und Vertheilung im Innern eines beliebig zusammengesetzten Leitersystems A wirksam sind, und an die Oberfläche von

A ein anderer Leiter *B* angelegt wird, in welchen ein Theil der *A* durchkreisenden Ströme abgeleitet wird. Wir können daher *A* den *abgeleiteten* und *B* den *ableitenden* Leiter nennen. Wir setzen zunächst voraus, dafs in *B* und an seinen Berührungsstellen mit *A* keine elektromotorischen Kräfte vorkommen. Es wird dadurch die allgemeine Brauchbarkeit der folgenden Sätze für beliebige Fälle der Anwendung nicht beschränkt, da man nach dem Principe der Superposition die Ströme, welche von den inneren Kräften des Leiters *A* in dem Systeme erregt werden, erst mit Anwendung der folgenden Theoreme gesondert bestimmen, und nachher die hinzufügen kann, welche Kräften im Innern von *B* oder an den Berührungsstellen von *A* und *B*, wenn dort solche vorkommen, angehören.

1) Ich lasse zunächst einen Satz folgen, welchen wir wohl passend das *Princip von der elektromotorischen Oberfläche* nennen können:

Für jeden Leiter A, in dessen Inneren elektromotorische Kräfte beliebig vertheilt sind, läfst sich eine bestimmte Vertheilung elektromotorischer Kräfte in seiner Oberfläche angeben, welche in jedem angelegten Leiter B dieselben abgeleiteten Ströme wie die inneren Kräfte von A, hervorbringen würde.

Diese Vertheilung wird folgendermafsen gefunden. Man nehme den Leiter *A* isolirt, ohne Verbindung mit anderen Leitern, bestimme die elektrische Spannung, welche ein jeder Punkt seiner Oberfläche bei den durch seine inneren Kräfte erregten Strömen annimmt, und setze die gesuchte elektromotorische Kraft der Oberfläche in der Richtung von innen nach aufsen genommen gleich dieser elektrischen Spannung, indem man nach Ohms Weise die elektromotorischen Kräfte durch die zugehörigen Spannungsunterschiede gemessen denkt. Ich werde im Folgenden die Oberfläche des Leiters *A*, wenn sie in der angegebenen Weise elektromotorisch wirksam gedacht wird, die *positiv wirksame Oberfläche* nennen, *negativ wirksam* dagegen, wenn

ihren Kräften die entgegengesetzte Richtung bei derselben absoluten Gröſſe beigelegt werden soll.

Der Beweis des vorstehenden Satzes ergibt sich am leichtesten in folgender Weise. Man denke die Oberfläche des Leiters *A* *negativ* wirksam gemacht, und dann einen unwirksamen zweiten Leiter *B* angebracht. Aus den von Kirchhof gegebenen drei Bedingungen der Stromvertheilung in dem Systeme *A+B* ergibt sich leicht, daß bei dieser Anordnung gar keine Ströme in *B* entstehen, die elektrische Spannung in seinem Innern überall gleich Null bleibt, und die Ströme und Spannungen, welche vorher in *A* bestanden, unverändert fortbestehen. Im Innern von *A* und im Innern von *B* sind natürlich jene drei Bedingungen, nach wie vor erfüllt, da daselbst alles unverändert bleiben soll. An der Berührungsfläche von *A* und *B* müssen die beiden Gränzbedingungen 2 und 3 des vorigen Paragraphen erfüllt seyn, nämlich

$$k_a \frac{du_a}{dn_a} + k_b \frac{du_b}{dn_b} = 0.$$

$$u_a - u_b = U$$

wo u_a , n_a , k_a die Werthe der betreffenden Gröſſen in *A*, und u_b , n_b , k_b dieselben in *B* bezeichnet. Berücksichtigen wir nun, daß u_b , also auch $\frac{du_b}{dn_b}$, überall gleich Null seyn soll, daß $\frac{du_a}{dn_a}$ ebenfalls gleich Null seyn muß, weil der betreffende Theil der Oberfläche von *A* vorher zu der freien äußeren Oberfläche gehörte, und daß U nach der Definition der negativ wirksamen Oberfläche gleich u_a seyn muß, so werden beide Gleichungen identisch, und es sind also in der That unter den angegebenen Umständen alle Bedingungen der Stromvertheilung erfüllt. Die negativ wirksame Oberfläche verhindert vollständig, daß die Ströme, welche im Innern des Leiters *A* erregt sind, und die zugehörige elektrische Spannung auf andere Leiter übergehen.

Nach dem Principe der Superposition können wir aber die Spannungen und Stromcomponenten im Innern von *B*

(deren Gröfse, wie eben bewiesen, überall gleich Null ist) ansehen, als die algebraische Summe derjenigen Spannungen und Stromcomponenten, welche einmal die inneren Kräfte von A für sich allein, und dann die negativ wirksame Oberfläche für sich allein hervorbringen würde. Da nun jene Summe im Innern von B überall gleich Null seyn soll, so müssen ihre beiden Summanden dort überall gleiche absolute Gröfse und entgegengesetztes Zeichen haben. Es bringt also die negativ wirksame Oberfläche für sich allein genau die entgegengesetzten Spannungen und Strömungen hervor, wie die inneren Kräfte von A . Kehren wir nun das Zeichen der elektromotorischen Kräfte in der Oberfläche um, so geschieht dasselbe mit den von ihnen abhängigen Spannungen und Strömungen in A und B . Daraus folgt, dafs die positiv wirksame Oberfläche für sich allein genau dieselben Spannungen und Strömungen in B hervorbringt, wie die inneren Kräfte von A , was zu beweisen war.

2) *Die Spannungen und Stromcomponenten im Innern des abgeleiteten Leiters A während der Ableitung sind gleich der Summe der ohne Ableitung in ihn stattfindenden Spannungen und Stromcomponenten, und derer, welche die positiv wirksame Oberfläche hervorbringt.*

Es trete in dem durch die Coordinaten x, y, z im Innern von A gegebenen Punkte die Spannung W_0 ein, wenn die inneren Kräfte von A in diesem Leiter allein ohne Ableitung Ströme erregen, W_1 , wenn sie es in dem verbundenen Leitersystem $A+B$ thun, ferner $+P$, wenn die positiv wirksame Oberfläche, $-P$, wenn die negative Ströme in dem verbundenen Leitersystem erregt. In der vorangegangenen Beweisführung ist gezeigt worden, dafs die negativ wirksame Oberfläche und die inneren Kräfte von A gleichzeitig wirkend, den inneren Zustand von A bestehen lassen, welcher vor der Ableitung bestand, also seine Spannungen gleich W_0 machen. Betrachten wir diese nun nach dem Princip der Superposition als die Summe derer, welche die inneren Kräfte von A für sich, und die

negativ wirksame Oberfläche für sich in dem System $A + B$ hervorbringt, so haben wir

$$W_0 = W_1 - P$$

was sich sogleich umschreiben läßt in

$$W_1 = W_0 + P.$$

Diese Gleichung ist aber gerade das, was der obige Satz für die Spannungen aussagt. Differenziren wir sie nach einander nach den drei Coordinataxten, so erhalten wir die entsprechenden Gleichungen für die Stromcomponenten.

3) *Verschiedene Vertheilungsweisen elektromotorischer Kräfte in der Oberfläche des Leiters A, welche dieselben abgeleiteten Ströme, wie seine inneren Kräfte geben sollen, können sich nur um eine, in allen Punkten der Oberfläche denselben constanten Werth habende Differenz unterscheiden.*

Die Strömungen im Innern eines Leitersystems bleiben bekanntlich unverändert, wenn man die Spannungen in allen Punkten um eine constante Gröfse C gröfser oder kleiner macht. Führt man dies in dem Leiter A aus vor der Anlegung des Leiters B , und bestimmt dann nach der oben gegebenen Regel die Intensität der elektromotorischen Oberfläche, so findet man auch für diese, welche den oberflächlichen Spannungen gleich seyn soll, überall einen um C gröfseren oder kleineren Werth. Die Gröfse der elektromotorischen Kraft in den einzelnen Punkten der Oberfläche, welche die Wirkung der inneren Ströme nach außen ersetzen soll, ist also auszudrücken durch eine gewisse Function der Coordinaten, welcher eine willkührliche Constante hinzuaddirt ist. Es läßt sich aber auch leicht einsehen, dafs es weiter keine Vertheilung elektromotorischer Kräfte an der Oberfläche giebt, welche dasselbe leisten könnte. Gäbe es nämlich zwei verschiedene Vertheilungsarten, welche in dem angelegten Leiter B dieselben Ströme hervorbrächten, so könnte man nach Entfernung der inneren Kräfte von A die eine positiv, die andere negativ anbringen; dann würde jeder Punkt von B

von gleichen und entgegengesetzten Strömen durchflossen werden, d. h. in B würde gar keine Strömung stattfinden. Daraus folgt weiter, daß auch in A keine stattfinden kann. Denn jede Stromcurve muß durch eine elektromotorische Fläche hindurchgehen, hier wäre aber die einzige solche die Berührungsfläche von A und B . Wenn aber weder in A noch in B eine Strömung stattfindet, muß die Spannung innerhalb jedes dieser Leiter constant seyn, und da die elektromotorische Kraft der Gränzflächen gleich dem Spannungsunterschiede ihrer beiden Seiten ist, so muß diese Kraft, welche in diesem Falle die Differenz der beiden verglichenen Vertheilungsarten ist, in allen Punkten der Oberfläche dieselbe seyn. Es unterscheiden sich also die beiden Vertheilungsarten wieder nur durch eine willkürliche Constante.

Dagegen kann ein und dieselbe elektromotorische Oberfläche unendlich viele Vertheilungsarten elektromotorischer Kräfte im Innern des Leiters entsprechen, welche nur das Gemeinsame haben, daß sie in den Punkten der Oberfläche dieselben Spannungen hervorbringen.

Ich bemerke noch, daß man den Leiter A auch in verschiedene Theile A_1, A_2 u. s. w. zerlegt, jeden dieser Theile isolirt und für seine inneren Kräfte nach der oben gegebenen Regel eine elektromotorische Oberfläche gesetzt denken kann. Es werden dann die elektromotorischen Oberflächen der Theile zusammen genommen dieselben Ströme in B hervorbringen, wie die inneren Kräfte. Denn wir können nach der gegebenen Beweisführung die inneren Kräfte jedes einzelnen Theils durch die ihn umschließende elektromotorische Fläche ersetzen, wenn wir uns die Kräfte aller anderen Theile wegdenken, und können nachher nach dem Principe der Superposition die Wirkung des ganzen Leiters A als die Summe der Wirkungen seiner einzelnen Theile ansehen.

4. Schließlich mache ich noch darauf aufmerksam, daß mit Hülfe unseres Theorems folgender Satz ohne Einschränkung bewiesen werden kann:

Wenn ein körperlicher Leiter mit constanten elektromotorischen Kräften in zwei bestimmten Punkten seiner Oberfläche mit beliebigen linearen Leitern verbunden wird, so kann man an seiner Stelle immer einen linearen Leiter von bestimmter elektromotorischer Kraft, und bestimmtem Widerstande substituiren, welcher in allen angelegten linearen Leitern genau dieselben Ströme erregen würde, wie jener körperliche.

Kirchhof hat diesen Satz nur für den Fall erwiesen, daß wie in den hydroelektrischen Batterien jede elektromotorisch wirksame Trennungsfläche zweier Stücke von verschiedenem Material auch den ganzen körperlichen Leiter in zwei vollkommen gesonderte Stücke trennt, so daß in seinem Innern nirgends vollständig geschlossene Stromescurven vorkommen, sondern diese Curven alle auch den linearen Leiter durchlaufen. Ersetzen wir aber die inneren Kräfte des körperlichen Leiters durch solche seiner Oberfläche, wobei hier nur die beiden Punkte derselben zu berücksichtigen sind, welche mit dem linearen in Verbindung stehen, so führen wir den allgemeinen Fall auf den von Kirchhof behandelten zurück, und der Beweis des speciellen Falls wird dadurch auch für den allgemeinen gültig. Der Widerstand des zu substituirenden linearen Leiters ist gleich dem des Körpers, wenn ein Strom von den beiden Eintrittspunkten der linearen Leitung aus durch ihn hindurchgeleitet wird.

Was für jeden körperlichen Leiter gilt, gilt auch für den speciellen Fall eines verzweigten linearen Stromsystems. Auch ein solches, wenn zwei bestimmte Punkte desselben mit beliebigen anderen linearen Leitern verbunden werden, verhält sich diesen gegenüber wie ein linearer Leiter von bestimmtem Widerstande, dessen GröÙe man nach den bekannten Regeln für verzweigte Leitungen findet, und von bestimmter elektromotorischer Kraft, welche durch den Spannungsunterschied der abgeleiteten Punkte, wie er vor der Ableitung bestand, gegeben wird. An Beispielen be-

stättigt es sich sehr leicht, dass man nach dieser Regel die von verzweigten Leitungen abgeleiteten Ströme ebenso gross findet, wie nach den früher bekannten Regeln. Wählen wir das einfachste dieser Beispiele. Ein einfacher Stromkreis werde durch zwei beliebig angenommene Punkte a und b , in denen später noch andere lineare Leitungen mit ihm verbunden werden sollen, in zwei Theile getheilt gedacht, deren einer den Widerstand w_0 , der andere den Widerstand w_1 habe, jener enthalte auch die elektromotorische Kraft A , deren Grösse dem Spannungsunterschiede an der erregenden Stelle gleich ist. Nach Ohm's Spannungsprincipien nimmt die Spannung von der positiven Seite der erregenden Stelle längs dem Leitungsdrahte auf Stücken von gleichem Widerstand um ein Gleiches ab bis zur negativen Seite der erregenden Stelle. Der Spannungsunterschied s der Punkte a und b , welche um ein Stück von den Widerstände w_1 von einander entfernt sind, er giebt sich danach

$$s = \frac{Aw_1}{w_1 + w_0}.$$

Diese Grösse s ist die elektromotorische Kraft des zu substituierenden linearen Leiters. Dessen Widerstand muss dem Widerstande der beiden Stücke w_0 und w_1 gleich seyn, wenn sie nebeneinander von a nach b durchströmt werden; also

$$W = \frac{w_0 w_1}{w_0 + w_1}.$$

Verbinden wir also die bestehende Leitung in den Punkten a und b mit einem dritten linearen Leiter vom Widerstande w_2 , und nennen die Intensitäten von a nach b gerechnet in den drei Leiterstücken w_0 , w_1 und w_2 beziehlich i_0 , i_1 , i_2 , so ist nach unserm Theorem

$$i_2 = \frac{s}{W + w_2} = \frac{Aw_1}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2}.$$

Die Intensitäten i_0 und i_1 finden sich nach dem zweiten Satze dieses Abschnitts

$$i_0 = - \frac{A}{w_0 + w_1} - \frac{s w_1}{w_0 w_2 + w_0 w_1 + w_1 w_2}$$

$$= - \frac{A(w_1 + w_2)}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2}$$

und

$$i_1 = \frac{A}{w_0 + w_1} - \frac{s w_0}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2}$$

$$= \frac{A w_2}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2}$$

Genau so wie es aus der Elimination der gewöhnlich gebrauchten Gleichungen

$$i_0 + i_1 + i_2 = 0$$

$$i_1 w_1 = i_2 w_2 = i_0 w_0 + A$$

gefunden wird.

III. Ich muß hier zunächst die Beziehungen erörtern, in welchen die aufgestellten Sätze zu gewissen anderen aus der Theorie der statischen Elektricität und des Magnetismus stehen.

In einer früheren Abhandlung ¹⁾ habe ich schon die Thatsache, daß elektromotorisch differente Körper, welche sich berühren, eine constante Spannungsdifferenz zeigen, mathematisch so ausgesprochen, daß die Potentialfunction aller freien Elektricität in ihnen um eine constante Differenz verschieden seyn müsse, unabhängig von der Gestalt und Gröfse der beiden Leiter. Zwar ist in der angeführten Stelle nicht das Wort »Potentialfunction« sondern »freie Spannung« gebraucht, aber auf Seite 41 und 42 derselben Schrift findet sich die Definition des Begriffs der freien Spannung, welche identisch ist mit dem, was Gaußs Potential, Green Potentialfunction genannt hat ²⁾.

Spä-

1) Ueber die Erhaltung der Kraft. Berlin 1847, S. 47.

2) Ich benutzte diese Gelegenheit auf einige von Clausius besprochene Punkte der erwähnten Schrift folgendes zu erwiedern. Die Abweichung, welche er in diesen Annalen Bd. LXXXVI, S. 343, Anm. 2 berührt, beruht nur auf einem Unterschiede des Namens, nicht der Sache. Definirt man das Potential zweier Massen auf einander als die Summe der Potentiale aller Massenelemente der einen auf alle der andern, so kann

Später hat Kirchhof dasselbe auf die elektromotorisch differenten Körper in geschlossenen galvanischen Kreisen ausgedehnt, und nachgewiesen, daß dasjenige, was man bisher als verschiedene Spannung oder Dichtigkeit der Elektricität in durchströmten Körpern bezeichnet hatte, der verschiedene Werth der Potentialfunction sey, und daß in constant durchströmten homogenen Leitern diese Function nur solcher freier Elektricität angehören könne, welche auf der Oberfläche und außerhalb der Leiter vertheilt sey.

Gauß hat gezeigt¹⁾, daß wenn Elektricität (oder Magnetismus) in einer Fläche verbreitet sey, und zwar die Menge k auf der Flächeneinheit, die Potentialfunction auf beiden Seiten einer solchen Fläche keine verschiedenen Werthe habe, wohl aber ihr Differentialquotient, in

man bei der Bildung des Potentials einer Masse auf sich selbst, entweder die Potentiale aller Combinationen oder aller Variationen je zweier Elemente summiren. Im letzteren Falle wird die Summe doppelt so groß als im ersten. Da ich bei der Abfassung jener Schrift in der mir zu Gebote stehenden Literatur nichts über einen etwa schon feststehenden Gebrauch dieses Begriffs ermitteln konnte, zog ich es vor, in der Consequenz der von mir vorausgeschickten Definitionen zu bleiben, welche den Variationen den Vorzug gab. Uebrigens gebe ich es gern zu, daß die andere Definition von dem Begriffe des Potentials einer Masse auf sich selbst, welche bei der Summirung nur die Combinationen wählt, für die übrigen Beziehungen des Potentialbegriffes angemessener ist, so wie sie denn auch allein der Definition dieses Begriffs von Neumann entspricht. Meine Formeln sind also streng richtig, wenn man meine Definition zu Grunde legt, und lassen sich in die von Clausius unmittelbar übertragen, wenn man jedem Potential einer Masse auf sich selbst den Factor 2 hinzusetzt. — Zu S. 362 Anm. bemerke ich, daß der Begriff »Ableitungsgröße« für Leidener Flaschen schon von anderen Physikern gebraucht ist, und da es an einer mathematischen Definition fehlte, ich als solche die Gleichung $CS = Q$ auf Seite 43 meiner Schrift hingesetzt habe. — Wenn Hrn. Clausius auf S. 343 Anm. I einige Stellen jener Schrift »ungenau« erscheinen, so werden sie hoffentlich von diesem Vorwurfe nur in dem Sinne getroffen werden, in welchem jede Anwendung eines mathematischen Gesetzes auf die Wirklichkeit ungenau ist, weil stets eine Reihe von Nebeneinflüssen unberücksichtigt bleibt.

1) Result. d. magnet. Vereins, 1839, S. 27.

der Richtung senkrecht gegen die Fläche genommen. Nennen wir diesen $\frac{du}{dn_1}$ auf der einen, und $\frac{du}{dn_2}$ auf der andern Seite der Fläche, wobei vorausgesetzt wird, daß die Normalen der Fläche von ihrem Fußpunkt in dieser nach entgegengesetzten Richtungen hin gemessen werden, so ist nach Gauss

$$1) \quad \frac{du}{dn_1} + \frac{du}{dn_2} = -4\pi z.$$

Ein solcher Fall kommt gemäß Kirchhof's zweiter Bedingung für das dynamische Gleichgewicht der Elektricität in durchströmten Leitersystemen an den Berührungsflächen zweier Leiter von verschiedenem Widerstande und gleicher elektromotorischer Kraft vor. Hier ist die Potentialfunction auf beiden Seiten der Fläche von gleichem Werthe, aber ihr Differentialquotient verschieden.

Denken wir uns dagegen eine Fläche auf einer Seite mit positiver Elektricität, auf der andern mit einer gleichen Quantität negativer belegt, beide Schichten in verschwindend kleiner Entfernung von einander, so werden, der Gleichung 1) entsprechend, die Differentialquotienten der Potentialfunction auf beiden Seiten der belegten Fläche gleich, die Werthe dieser Function selbst aber verschieden seyn. Nehmen wir an, um die Gröfse ihres Unterschiedes zu bestimmen, daß zunächst nur eine solche Schicht da sey, welche in der Fläche Ω selbst liege. Ihre Potentialfunction in einem Punkte der Oberfläche von der Dichtigkeit z sey u , deren Differentialquotienten nach der einen Seite $\frac{du}{dn_1}$, nach der andern $\frac{du}{dn_2}$. Verlegen wir nun die elektrische Schicht in die verschwindend kleine Entfernung ε von der Fläche Ω nach der Seite der Normale n_1 hin, so entsteht dadurch eine verschwindend kleine Variation der Potentialfunction. Der Werth dieser Function in der elektrischen Schicht selbst wird also nun $u + \varepsilon \delta u$, und in einer unendlich kleinen Entfernung Δn_1 von der Fläche Ω (oder $\Delta n_1 - \varepsilon$ von der elektrischen Schicht):

$$U_1 = u + \varepsilon \delta u + \frac{du}{dn_1} (\Delta n_1 - \varepsilon) + \frac{d\delta u}{dn_1} \varepsilon (\Delta n_1 - \varepsilon) \\ + \frac{1}{2} \frac{d^2 u}{dn_1^2} (\Delta n_1 - \varepsilon)^2 + \text{etc.}$$

in der unendlich kleinen Entfernung Δn_2 nach der andern Seite von Ω dagegen:

$$U_2 = u + \varepsilon \delta u + \frac{du}{dn_2} (\Delta n_2 + \varepsilon) + \frac{d\delta u}{dn_2} \varepsilon (\Delta n_2 + \varepsilon) \\ + \frac{1}{2} \frac{d^2 u}{dn_2^2} (\Delta n_2 + \varepsilon)^2 + \text{etc.}$$

Nehmen wir nun die gleichzeitige Existenz von zwei Schichten an, eine von der Dichtigkeit $+x$ in der Entfernung $+\varepsilon$, die andere von der Dichtigkeit $-x$ in der Entfernung $-\varepsilon$ von der Fläche Ω , so wird mit Weglassung der unendlich kleinen Glieder höherer Ordnung

$$U_1 = 2\varepsilon \delta u - 2\varepsilon \frac{du}{dn_1}$$

$$U_2 = 2\varepsilon \delta u + 2\varepsilon \frac{du}{dn_2}$$

also

$$U_1 - U_2 = -2\varepsilon \left(\frac{du}{dn_1} + \frac{du}{dn_2} \right) = 8\pi x \varepsilon$$

und wenn wir nach Analogie der Magneten die Gröfse $2\varepsilon x = m$ das elektrische Moment der Flächeneinheit nennen, wird

$$2) \quad U_1 - U_2 = 4\pi m.$$

Ist also der Unterschied der Potentialfunctionen gegeben, so ist dadurch auch das elektrische Moment des betreffenden Theils der Fläche gegeben.

Ein entsprechender Fall tritt in durchströmten Leitungssystemen an solchen Flächen ein, wo sich Leiter von gleichem Widerstande und verschiedener elektromotorischer Kraft berühren. Hier hat die Potentialfunction nach Kirchhof's dritter Bedingungsgleichung auf beiden Seiten verschiedene Werthe, und die Gröfse ihres Unterschiedes ist gleich der elektromotorischen Kraft der betreffenden Stelle. Diese letztere muß also gleich $4\pi m$ seyn. Dagegen ist

der Differentialquotient der Spannung, nach beliebiger Richtung genommen, auf beiden Seiten gleich.

Wo sich Leiter von ungleicher elektromotorischer Kraft und ungleichem Leitungsvermögen berühren, müssen dagegen sowohl die ganze Function als ihr Differentialquotient auf beiden Seiten der Fläche verschiedene Werthe haben, was sich erreichen läßt, wenn an die entgegengesetzten Seiten der Fläche Schichten von entgegengesetzten Elektricitäten und ungleicher Dichtigkeit angelagert werden.

Ich werde im Folgenden unter einer *elektrischen Doppelschicht* stets nur solche zwei Schichten verstehen, welche an den entgegengesetzten Seiten einer Fläche in unendlich kleiner Entfernung vor ihr liegen, und deren eine ebenso viel positive Elektricität enthält, als die andere negative.

In durchströmten zusammengesetzten Leitersystemen sind also alle Gränzflächen zwischen Theilen von verschiedenem Widerstande und alle zwischen ihnen und dem äußeren nicht leitenden Raume mit einer einfachen Schicht Elektricität, außerdem alle elektromotorischen Flächen mit einer Doppelschicht belegt. Hat man die Aufgabe zu lösen, die Stromvertheilung zu finden, wenn die elektromotorischen Kräfte P gegeben sind, so giebt die Gleichung

$$P = 4\pi m$$

sogleich das Moment m der Doppelschichten, welche den elektromotorischen Flächen entsprechen, und die Aufgabe reducirt sich darauf, zu diesen Doppelschichten die einfachen zu finden, so daß die Potentialfunctionen von ihnen allen zusammengenommen den Bedingungsgleichungen Kirchhof's genügen.

Betrifft die Aufgabe Verbindungen von linearen körperlichen Leitern, so kann man für die Aufsuchung der Potentialfunctionen die Einströmungspunkte der Elektricität in den körperlichen Leiter als einfache elektrische Massenpunkte betrachten; man erhält bei dieser Substitution rings um sie her dieselbe Gestalt der Potentialfunction, wie sie Smaasen in seiner Untersuchung über die Stromvertheilung im Raume gefunden hat. Es sey A die elektrische

Masse eines solchen Punktes, r seine Entfernung von dem Punkte, dessen Potentialfunction zu bestimmen ist, V der Theil der Potentialfunction, welcher von anderen entfernten Massen eben daselbst hervorgebracht wird, so ist die ganze Potentialfunction

$$\frac{A}{r} + V$$

Ist nun $d\omega$ ein Element einer beliebigen Oberfläche, welche den Punkt A , aufser ihm aber keinen andern elektrischen Massenpunkt einschließt, und n die nach innen gekehrte Normale von $d\omega$, so ist nach einem Satze von Gaußs¹⁾

$$\int \frac{d\left[V + \frac{A}{r}\right]}{dn} d\omega = 4\pi A$$

wo das Integral über die ganze Fläche auszudehnen ist. Bezeichnen wir die Leitungsfähigkeit des körperlichen Leiters mit k , so ist die gegen $d\omega$ normale Stromcomponente gleich

$$-k \frac{d\left[V + \frac{A}{r}\right]}{dn}$$

folglich die ganze durch die geschlossene Oberfläche von innen nach aufsen strömende Elektrizität

$$+ 4\pi A k.$$

Da diese Elektrizitätsmenge der aus dem linearen Leiter einströmenden gleich seyn muß, bezeichnet sie zugleich die Stromintensität in dem letzteren. Dadurch bestimmt sich die Gröfse der hypothetischen elektrischen Masse A .

Durch diese Umformung der Aufgaben über Stromvertheilung erlangt man den grofsen Vortheil, ihre Lösungen auf die Betrachtung von Functionen zu reduciren, welche schon mannigfach bearbeitet und in Reihen entwickelt sind, nämlich auf die Potentialfunctionen elektrischer Körper und Flächen. Ebenso kann man auch wiederum rückwärts aus jedem Theorem über Stromvertheilung entspre-

1) l. c. §. 6.

chende und zum Theil neue Theoreme über die Potentialfunctionen der Elektrizität und des Magnetismus herleiten, doch würde uns das hier zu weit von unserem Wege abführen.

In Verbindung mit diesen Betrachtungen eröffnet der Satz von der elektromotorischen Oberfläche uns einen neuen Weg zur Lösung der Aufgabe, die Stromvertheilung in einem begränzten Leiter A von constantem Widerstande zu finden. Statt der elektromotorischen Kräfte in A substituiren wir, nach den angegebenen Regeln, elektrische Massen, und nehmen dann an, daß A mit einem ableitenden Leiter verbunden werde, und zwar sey B der unendliche äußere Raum mit derselben leitenden Masse wie A gefüllt. Da nun das zusammengesetzte System $A+B$ nirgend freie Oberflächen, oder Begränzungsflächen von Theilen verschiedenen Widerstandes darbietet, können die elektrischen Massen, von denen die Potentialfunction der es durchströmenden Elektrizität abhängt, nur die inneren von A seyn. Daher ist die Spannung in dem zusammengesetzten Systeme $A+B$ gleich der Potentialfunction der inneren Massen von A , und somit gegeben. Nun soll auch die elektromotorische Oberfläche von A allein in B dieselben Spannungen hervorbringen, wie die inneren Kräfte von A ; es muß also ihre elektrische Potentialfunction (wenn sie als Doppelschicht betrachtet wird) im äußern Raume B der der inneren Massen von A gleich seyn. Kennen wir die elektromotorische Oberfläche von A , so kennen wir in diesem Falle also auch die Spannungen und Ströme, welche sie in dem System $A+B$ hervorbringt. Nun sind aber nach dem Satze II. 2) die Ströme, welche in dem Leiter A ohne Ableitung kreisen, gleich der Differenz derjenigen, welche einmal die inneren Kräfte von A , dann die elektromotorische Oberfläche in dem abgeleiteten System $A+B$ hervorbringen würden. Daher reducirt sich die Aufgabe, in dem Leiter von constantem Widerstande A die Vertheilung der Ströme zu finden auf die andere: *diejenige elektrische Doppelschicht an seiner Oberfläche zu*

finden, welche nach außen dieselbe Potentialfunction giebt, welche seine inneren elektrischen Massen geben. Diese Umformung der Aufgabe ist wesentlich verschieden von der, welche aus Kirchhof's Theoremen herfließt. Nach der letzteren würden wir eine einfache elektrische Schicht zu suchen haben, welche an der Gränze des Körpers denselben Differentialquotienten der Potentialfunction, senkrecht gegen die Oberfläche genommen, gäbe wie die inneren elektrischen Massen. Jene Umformung leitete mich in der That in einigen Fällen zur vollständigen Lösung, wo ich diese aus Kirchhof's Theoremen nicht herzuleiten wufste. Als Beispiel will ich hier die Stromvertheilung in einer gleichmäßig leitenden Kugel behandeln.

Wir wenden Polarcoordinaten an, die sich auf den Mittelpunkt der Kugel beziehen, und setzen

$$x = \rho \cos \omega$$

$$y = \rho \sin \omega \cos \varphi$$

$$z = \rho \sin \omega \sin \varphi,$$

bezeichnen den Radius der Kugel mit R , und setzen

$\frac{R}{\rho} = u$ und $\frac{\rho}{R} = v$. Alsdann findet bekanntlich folgende

Beziehung zwischen der Potentialfunction V_a einer auf der Kugeloberfläche verbreiteten elektrischen Schicht für die Punkte des äußern Raums genommen, und der andern V_i für den innern Raum der Kugel statt:

$$3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{wenn } V_a = \frac{1}{\rho} F(\omega, \varphi, u) \\ \text{so ist } V_i = \frac{1}{R} F(\omega, \varphi, v) \end{array} \right.$$

Um nun den allgemeinen Ausdruck für die inneren und äußeren Potentialfunctionen einer elektrischen Doppelschicht zu finden, nehmen wir an, auf einer Kugelfläche vom Radius $R + \Delta R$ befinde sich die eine als positiv betrachtete Schicht, und auf einer mit der ersten concentrischen vom Radius $R - \Delta R$ die negative. ΔR wird natürlich als eine verschwindend kleine Größe angesehen. Die äußere Potentialfunction der ersten Schicht ist dann

$V_a + \frac{dV_a}{dR} \Delta R$, die der zweiten $V_a - \frac{dV_a}{dR} \Delta R$; folglich ist die äußere Potentialfunction der elektrischen Doppelschicht:

$$4) P_a = 2 \frac{dV_a}{dR} \Delta R = \frac{2}{\rho^2} F_{(a)} \Delta R,$$

und ähnlich die innere Potentialfunction:

$$5) P_i = 2 \frac{dV_i}{dR} \Delta R = -2 \left[F_{(i)} + \frac{\rho}{R} F_{(i)} \right] \frac{\Delta R}{R^2}.$$

Das Zeichen $F_{(a)}$ ist hier für $\frac{dF_{(a)}}{du}$ gesetzt.

Ist uns nun die Aufgabe gestellt, eine bestimmte Doppelschicht zu suchen, welche die gewissen in der Kugel verbreiteten elektromotorischen Kräften entsprechende elektromotorische Fläche darstellt, so setzen wir zunächst die diesen Kräften entsprechenden elektrischen Massen hin, und bestimmen deren Potentialfunction W . Aufserhalb der Kugel mufs seyn

$$W = P_a = \frac{2 \Delta R}{\rho^2} F_{(a)} \text{ also}$$

$$F_{(a)} = \frac{\rho^2}{2 \Delta R} W$$

$$6) F_{(a)} = \frac{1}{2 \Delta R} \int \rho^2 W du + C.$$

Bei der Integration ist zu bemerken, dafs ρ eine Function von u ist, nämlich gleich $\frac{R}{u}$. Die Constante C ist ganz beliebig. Nachdem man $F_{(a)}$ gefunden hat, ergibt sich sogleich aus Gleichung 5 die Function P_i , und endlich die elektrische Spannung S in der durchströmten Kugel

$$S = W - P_i \text{ oder}$$

$$7) S = 2 \left[\frac{1}{R^2} F_{(i)} + \frac{1}{\rho^2} F_{(a)} + \frac{\rho}{R^2} F_{(i)} \right] \Delta R.$$

Somit ist das Problem ganz allgemein auf Quadraturen zurückgeführt.

Als besondern Fall will ich den behandeln, wo die Elektrizität durch Punkte der Oberfläche in die Kugel einströmt. Der eine von der elektrischen Masse $+A$ habe

die Winkelcoordinaten $\omega = \alpha_1$ und $\varphi = o$, der andere von der Masse $-A$ dagegen $\omega = \alpha_2$ und $\varphi = o$. Die Entfernungen r_1 und r_2 dieser beiden Punkte von demjenigen, dessen Coordinaten ϱ , ω und φ sind, finden sich aus den Gleichungen

$$r_1^2 = (\varrho \cos \omega - R \cos \alpha_1)^2 + (\varrho \sin \omega \cos \varphi - R \sin \alpha_1)^2 + \varrho^2 \sin^2 \omega \sin^2 \varphi$$

$$= \varrho^2 + R^2 - 2R\varrho(\cos \omega \cos \alpha_1 + \sin \omega \sin \alpha_1 \cos \varphi)$$

$$r_2^2 = \varrho^2 + R^2 - 2R\varrho(\cos \omega \cos \alpha_2 + \sin \omega \sin \alpha_2 \cos \varphi).$$

Setzen wir

$$\gamma_1 = \cos \omega \cos \alpha_1 + \sin \omega \sin \alpha_1 \cos \varphi$$

$$\gamma_2 = \cos \omega \cos \alpha_2 + \sin \omega \sin \alpha_2 \cos \varphi$$

so ist

$$W = \frac{A}{\sqrt{\varrho^2 + R^2 - 2\gamma_1 R \varrho}} - \frac{A}{\sqrt{\varrho^2 + R^2 - 2\gamma_2 R \varrho}}$$

daher nach Gleichung 6

$$F_{(o)} = \frac{1}{2\Delta R} \int \varrho^2 W du + C$$

oder wenn man ϱ durch u ausdrückt

$$F_{(o)} = \frac{AR}{2\Delta R} \int \left[\frac{1}{u \sqrt{1+u^2-2\gamma_1 u}} - \frac{1}{u \sqrt{1+u^2-2\gamma_2 u}} \right] du + C$$

$$F_{(o)} = \frac{AR}{2\Delta R} \log. \text{ nat. } \left\{ \frac{1-\gamma_2 u + \sqrt{1+u^2-2\gamma_2 u}}{1-\gamma_1 u + \sqrt{1+u^2-2\gamma_1 u}} \right\} + C.$$

Substituirt man die hier gefundene Function $F_{(o)}$ in die Gleichung 7, so giebt sie

$$S = \frac{A}{R} \log. \text{ nat. } \left\{ \frac{R - \gamma_2 \varrho + \sqrt{R^2 + \varrho^2 - 2\gamma_2 R \varrho}}{R - \gamma_1 \varrho + \sqrt{R^2 + \varrho^2 - 2\gamma_1 R \varrho}} \right\} + \frac{2A}{\sqrt{R^2 + \varrho^2 - 2\gamma_1 R \varrho}} - \frac{2A}{\sqrt{R^2 + \varrho^2 - 2\gamma_2 R \varrho}} + C.$$

Diese Gleichung ist zugleich auch die der Spannungsflächen, deren Gesetz hiernach ein ziemlich verwickeltes ist. Dasselbe ist für die Strömungscurven der Fall, so dass es zu weitläufig seyn würde, es hier weiter auszuführen.

(Schluss im nächsten Heft.)

III. *Ueber die epoptischen Farben der einaxigen Krystalle im circular-polarisirten Lichte;*
von E. Wilde.

Die Uebereinstimmung, die zwischen den Gesetzen der Natur und denen der Undulations-Theorie nach den in meiner letzten Abhandlung ¹⁾ mitgetheilten Beobachtungen bei den Farben herrscht, die im linear-polarisirten Lichte aus den einaxigen Krystallen entwickelt werden, offenbart sich auch dann wieder, wenn man die Krystalle in *circular-polarisirtes Licht* bringt, und zwar auch hier mit einer solchen Zuverlässigkeit, daß erst die Theorie auf weniger hervortretende Umstände, die ohne dieselbe sich der Beobachtung entziehen würden, aufmerksam machen muß. Erwägen wir hierzu, daß die von dem Lichte befolgten Gesetze nicht der Erde allein, sondern vielmehr der ganzen Schöpfung angehören; daß die vernünftigen Bewohner aller anderen Weltkörper, wenn ihnen auch eine höhere geistige Befähigung, als sie dem Menschengeschlechte zu Theil wurde, die complicirten Schlüsse entbehrlich machen sollte, zu denen wir uns an der Hand der Mathematik genöthigt sehen, dennoch keine andere Kenntniß der Eigenschaften des Lichtes besitzen können, als wir sie besitzen; daß in diesem Gebiete der Naturwissenschaft eben so, wie in der Astronomie, ein gemeinsames Band alle denkenden Wesen des Weltalls umschlingt: so ist dieß alles wohl geeignet, unser Interesse für Untersuchungen dieser Art in hohem Grade in Anspruch zu nehmen.

Da nicht allen Lesern die theoretische Entwicklung der möglichen Polarisationsarten bekannt seyn dürfte, so will ich erst, wenn diese vorausgeschickt ist, zu den im circular-polarisirten Lichte aus den einaxigen Krystallen — sie mögen senkrecht gegen die optische Axe, oder parallel mit derselben, oder unter dem Winkel von 45° ge-

1) Diese Ann. Bd. 88, S. 99.

gen dieselbe geschnitten seyn — sich entwickelnden Farbenfiguren übergehen. Für das Licht selbst aber will ich gleichfalls alle Fälle, die hier möglich sind, berücksichtigen, und es entweder auf der vorderen, der Lichtquelle zugewandten Seite der Krystalle als circular- und auf der anderen als linear-polarisirt, oder umgekehrt auf jener Seite als linear- und auf dieser als circular-, oder endlich auf beiden Seiten als circular-polarisirt annehmen ¹⁾).

Die möglichen Arten der Polarisation des Lichtes.

Welchen Winkel auch die beiden Aethervibrationen (Fig. 9, Taf. II) Mc und Md , die gleichfarbig sind (gleiche Wellenlängen haben), und gleichzeitig das Aethermolecul M treffen, mit einander bilden mögen, so lassen sie sich doch nach zwei auf einander senkrechten Coordinaten-Axen MZ und MW zerlegen, Mc in $Mg=x$ und $Mf=y$, und Md in $Mh=x'$ und $Me=y'$. Haben beide Schwingungen den Phasenunterschied $\frac{2\pi\delta}{\lambda}=\mu$, ist also $Mc=C\sin 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{x}{\lambda}\right)=C\sin\xi$ ²⁾, und $Md=C\sin 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{x}{\lambda}-\frac{\delta}{\lambda}\right)=C\sin(\xi-\mu)$, so hat man nach der Zerlegung:

$$x=a\sin\xi; \quad x'=a'\sin(\xi-\mu)$$

$$y=b\sin\xi; \quad y'=b'\sin(\xi-\mu),$$

wenn a, b, a', b' die Amplituden (Schwingungsweiten) dieser zerlegten Schwingungen bedeuten.

Die Anregung, die das Molecul M durch die beiden in parallelen Richtungen wirkenden Oscillationen x und x' erhält, ist in Folge des *Principes der Coincidenz kleiner Bewegungen* die algebraische Summe der einzelnen Anregungen. Es ist daher die in die Richtung der Axe MZ

1) Diese Annalen haben bereits eine hierher gehörige Abhandlung von Airy (Bd. 23, S. 226) mitgetheilt, der sich jedoch nur darauf beschränkt hat, die Licht-Intensität für den einzigen Fall zu berechnen, daß die Strahlen auf der vorderen Seite der Krystalle circular- und auf der anderen linear-polarisirt, die Krystalle selbst aber nur senkrecht gegen die Axe geschnitten sind.

2) Diese Ann. Bd. 79, S. 88.

fallende, und aus den Componenten x und x' resultirende Oscillation

$$X = x + x' = (a + a' \cos \mu) \sin \xi - a' \sin \mu \cos \xi,$$

oder, wenn $a + a' \cos \mu = A \cos \gamma$, und $a' \sin \mu = A \sin \gamma$ gesetzt werden:

$$(1) \quad X = A (\sin \xi \cos \gamma - \cos \xi \sin \gamma) = A \sin (\xi - \gamma)$$

$$(2) \quad A^2 = A^2 (\sin^2 \gamma + \cos^2 \gamma) = a^2 + a'^2 + 2 a a' \cos \mu$$

$$(3) \quad \tan \gamma = \frac{A \sin \gamma}{A \cos \gamma} = \frac{a' \sin \mu}{a + a' \cos \mu}.$$

Eben so erhält man für die Axe MW :

$$(4) \quad Y = y + y' = B \sin (\xi - \gamma')$$

$$(5) \quad B^2 = b^2 + b'^2 + 2 b b' \cos \mu$$

$$(6) \quad \tan \gamma' = \frac{b' \sin \mu}{b + b' \cos \mu},$$

welche Gleichungen die Grundlage einer jeden undulatorischen Rechnung bilden, weshalb ich diese Gelegenheit benutzen will, um die in die Richtung der Axe MZ fallende Amplitude A aus ihren Componenten a und a' auch geometrisch zu construiren.

Da die Phasen (die Producte von 2π mit dem Gangunterschiede $\frac{\delta}{\lambda}$) des Factors π wegen sich immer auf einen Kreis mit dem Halbmesser 1 beziehen, so sey der Halbmesser (Fig. 10, Taf. II) cd des um c beschriebenen Halbkreises $= 1$, $df = \xi$ die Phase des einen der componirenden Systeme mit der Schwingungsweite $a = cg$, und $de = df - ef = \xi - \mu$ die Phase des anderen mit der Schwingungsweite $a' = ck$, der Phasenunterschied ef beider also $= \mu$. Die Amplitude A ist dann die Diagonale ch des mit den Componenten a und a' beschriebenen Parallelogrammes kg , weil $ch^2 = a^2 + a'^2 + 2 a a' \cos \mu$, und A^2 nach (2) denselben Werth hat, so daß die Amplitude A aus ihren Componenten a und a' ganz in derselben Weise gefunden werden kann, wie man in der Mechanik die mittlere Bewegung aus den Seitenbewegungen durch das Parallelogramm der Kräfte findet. Fällt man noch aus h das Loth hp auf die

verlängerte Seite $cg=a$, so ist $hp=a'\sin\mu=A\sin hcp$, folglich, weil auch $a'\sin\mu=A\sin\gamma$, der von der Diagonale $ch=A$ und der Seite a gebildete Winkel $hcp=\gamma$. Die aus den Componenten x und x' Resultirende X wird daher durch das auf die Verlängerung von cd gefällte Loth $hm=A\sin(\xi-\gamma)$ vorgestellt, während die Componenten $x=a\sin\xi$ und $x'=a'\sin(\xi-\mu)$ den Lothen gq und kn entsprechen, die aus den Punkten g und k auf den Radius selbst und seine Verlängerung gefällt sind.

Die Bahn, die das Molecul M nach seiner Anregung durch die beiden auf einander senkrechten Schwingungen X und Y beschreibt, wird durch die Gleichung zwischen denselben angegeben. Nun aber ist aus (1) und (4):

$$\frac{X}{A}=\sin(\xi-\gamma)=\sin\varphi; \quad \frac{Y}{B}=\sin(\xi-\gamma')=\sin\psi,$$

folglich $\varphi-\psi=\gamma'-\gamma$, und

$$\cos(\varphi-\psi)=\cos(\gamma'-\gamma)=\cos\varphi\cos\psi+\sin\varphi\sin\psi$$

$$= \sqrt{\left(1-\frac{X^2}{A^2}\right)\left(1-\frac{Y^2}{B^2}\right)} + \frac{X.Y}{A.B}, \text{ oder}$$

$$\cos(\gamma'-\gamma) - \frac{X.Y}{A.B} = \sqrt{\left(1-\frac{X^2}{A^2}\right)\left(1-\frac{Y^2}{B^2}\right)}, \text{ oder}$$

$$(7) \quad \sin^2(\gamma'-\gamma) = \frac{X^2}{A^2} + \frac{Y^2}{B^2} - \frac{2\cos(\gamma'-\gamma)}{A.B} X.Y,$$

welche Gleichung einer Ellipse angehört, wenn man die rechtwinkligen Coordinaten X und Y nicht auf die grofse und kleine Axe, sondern auf zwei auf einander senkrechte Diameter bezieht. Denn werden die beiden Axen (Fig. 11, Taf. II.) $pq=2\alpha$ und $mn=2\beta$ zu den Richtlinien der rechtwinkligen Coordinaten $ef=y$ und $ce=x$ einer Ellipse genommen, so ist bekanntlich die Gleichung dieser Curve:

$$y^2 = \frac{\beta^2}{\alpha^2}(\alpha^2 - x^2), \text{ oder } \alpha^2\beta^2 = \alpha^2y^2 + \beta^2x^2.$$

Sind aber die auf einander rechtwinkligen beliebigen Diameter ht und sr die Richtlinien der Coordinaten $gf=Y$ und $cg=X$, so hat man, wenn noch gd senkrecht auf

pq und fk senkrecht auf gd gefällt, und der Winkel $hcm = rcq$, den die Axen mit den Diametern bilden, $= \theta$ gesetzt wird:

$$y = fe = gd - gk = X \cos \theta - Y \sin \theta,$$

$$x = ce = cd + kf = X \sin \theta + Y \cos \theta,$$

folglich ist auch:

$$\begin{aligned} \alpha^2 \beta^2 &= \alpha^2 [X \cos \theta - Y \sin \theta]^2 + \beta^2 [X \sin \theta + Y \cos \theta]^2 \\ &= [\alpha^2 \cos^2 \theta + \beta^2 \sin^2 \theta] X^2 + [\alpha^2 \sin^2 \theta + \beta^2 \cos^2 \theta] Y^2 \\ &\quad - X \cdot Y (\alpha^2 - \beta^2) \sin 2\theta, \end{aligned}$$

welche Gleichung in ihrer Form mit (7) übereinstimmt, so daß also auch jene eine elliptische ist. Die Bahn eines von zwei unähnlich polarisirten (nicht parallelen) und gleichfarbigen Oscillationen (Fig. 9, Taf. II.) Mc und Md gleichzeitig angeregten Aethermoleculs M ist daher im Allgemeinen eine elliptische.

Die Gleichung (7) geht in die einer geraden Linie über, wenn $\gamma' - \gamma = 0$ gesetzt wird, weil dann nach ausgezogener Quadratwurzel:

$$\frac{X}{A} - \frac{Y}{B} = 0,$$

also die Gleichung einer geraden Linie erhalten wird. Für $\gamma' = \gamma$ folgt aber aus (3) und (6):

$$\frac{a' \sin \mu}{a + a' \cos \mu} = \frac{b' \sin \mu}{b + b' \cos \mu}, \text{ oder}$$

$$\left[\frac{a}{b} - \frac{a'}{b'} \right] \sin \mu = 0,$$

welche Gleichung nur in zwei Fällen Null wird, wenn $\frac{a}{b} = \frac{a'}{b'}$, oder wenn $\mu = 0, = \pi, = 2\pi, = 3\pi \dots$ Es kann daher die Bahn des Moleculs M auch nur in diesen beiden Fällen eine geradlinige (lineare) seyn.

Der erste dieser Fälle enthält die Bedingung, daß die beiden Oscillationen (Fig. 9, Taf. II.) Mc und Md parallel seyn müssen, wenn aus ihrer Interferenz eine lineare Polarisation des Aethers erfolgen soll. Denn bedeuten Mc und Md die Maxima (Seite 235) C und C' eben dieser Oscilla-

tionen (ihre Amplituden), setzt man also $\xi=90^\circ$ und $\xi-\mu=90^\circ$, folglich auch in derselben Figur $x=a$, $y=b$, $x'=a'$, $y'=b'$, und bezeichnet den Winkel cMg mit η , und den Winkel dMh mit θ , so erhält man:

$$a = C \cos \eta; \quad a' = C' \cos \theta,$$

$$b = C \sin \eta; \quad b' = C' \sin \theta,$$

folglich, wenn $\frac{a}{b} = \frac{a'}{b'}$:

$$\cotg \eta = \cotg \theta.$$

Die beiden Winkel η und θ müssen dann also gleich, und die Amplituden C und C' parallel seyn. Die Schwingungen eines Aethermoleculs sind folglich linear, wenn die dasselbe anregenden gleichen oder ungleichen Amplituden zweier gleichfarbigen Strahlen entweder ähnlich polarisirt (parallel), oder wenn sie zwar unähnlich polarisirt (nicht parallel), aber von gleichen, oder um π , 2π , 3π ... verschiedenen Phasen sind, ihr Gangunterschied also Null ist, oder ein beliebiges Vielfaches einer halben Wellenlänge beträgt.

Die Gleichung (7) geht endlich in die für einen Kreis gültige über, wenn man $\gamma' - \gamma = \frac{\pi}{2}$, $= \frac{3\pi}{2}$, $= \frac{5\pi}{2}$... , und zugleich $A=B$ setzt. Denn man hat alsdann:

$$X^2 + Y^2 = A^2,$$

die Gleichung des Kreises. Die Oscillationen eines Moleculs sind also kreisförmig (circular), wenn die dasselbe anregenden und auf einander senkrechten Schwingungen zweier gleichfarbigen Strahlen gleiche Schwingungsweiten A und B , und den Phasenunterschied $\frac{\pi}{2}$, $\frac{3\pi}{2}$, $\frac{5\pi}{2}$... haben, ihr Gangunterschied folglich ein ungerades Vielfaches einer Viertelcellenlänge beträgt.

Wird also ein Aethermolecul, das seine Gleichgewichtslage in (Fig. 12, Taf. II) M hat, durch zwei gleichfarbige Strahlen, deren Amplituden ab und ce senkrecht auf einander und gleich lang sind, in eben diesen Richtungen gleichzeitig angeregt, und hat das Molecul a des einen

Strahles, der dem anderen um eine Viertelwellenlänge voreilt, schon den Weg aM vollbracht, und in M das Maximum seiner Oscillationsgeschwindigkeit erreicht, während in demselben Augenblicke das Molecul c des anderen Strahles in c erst im Minimum seiner Oscillationsgeschwindigkeit ist, so würde das Molecul M unter dem alleinigen Einflusse des ersten Strahles in M , und unter dem des anderen in c sich befinden, durch die zusammengesetzte Wirkung beider also in der Richtung des Pfeiles in c fortgetrieben werden. Da aber sofort die Geschwindigkeit von a in der Richtung Mb abnimmt, während die von c in der Richtung cM wächst, indem dies Molecul, wenn seine ganze Schwingungsdauer, in welcher es von c nach e und zurück nach c gelangt, z. B. in acht Augenblicke getheilt wird, im ersten Augenblicke von c nach d , im zweiten von d nach M u. s. w., das andere Molecul a aber in demselben ersten Augenblicke von M nach f , im zweiten von f nach b u. s. w. kommt: so muß das von beiden Strahlen gleichzeitig angeregte Molecul M um seine Gleichgewichtslage in der Richtung $cbea$ einen Kreis beschreiben, und in dem oberen Theile seiner Bahn von der linken zur rechten Hand schwingen. Die Bewegung des Moleculs wird dann also eine *rechts-circulare* seyn. Wäre dagegen das Molecul b dem anderen c in der entgegengesetzten Richtung ba um den vierten Theil der Amplitude vorgeeilt, hätte also b schon den Weg bM zurückgelegt, während c sich erst mit dem Minimum seiner Oscillationsgeschwindigkeit in c befindet, so würde die Bewegung von M in dem oberen Theile seiner Bahn von der rechten zur linken Hand erfolgen, und eine *links-circulare* seyn. Eben so wird die Bewegung von M eine links-circulare, wenn der zu a gehörige Strahl dem anderen zu c gehörigen um $\frac{3}{4}$ einer Wellenlänge vorgeeilt wäre, a also schon den Weg $ab + bM$ zurückgelegt hätte, während c sich erst in c befindet u. s. w.

In allen den Fällen, in denen aus der Interferenz zweier gleichfarbigen Strahlen weder eine geradlinige noch eine kreis-

kreisförmige Bahn der Aethermolecule entstehen kann, muß sie eine *elliptische* werden. Diefs wird also auch dann geschehen, wenn die auf einander senkrechten Amplituden der beiden Strahlen zwar gleich sind, ihr Gangunterschied aber weder Null ist, noch ein beliebiges Vielfaches einer halben Wellenlänge, noch ein ungerades Vielfaches einer Viertelwellenlänge beträgt, oder wenn zwar die letzte Bedingung erfüllt ist, die Amplituden aber von ungleicher Länge sind u. s. w.

Die Formeln, zu deren Entwicklung ich nun übergehe, umfassen zugleich alle drei möglichen Arten der Polarisation des Lichtes.

Erster Fall.

Circular-polarisirtes Licht wird nach seinem Durchgange durch die Krystalle linear analysirt.

Um den Aether in circulare Schwingungen zu versetzen, habe ich *Fresnel'sche Parallelepipede* (Fig. 13, Taf. II.) *ABCD* angewandt, Parallelepipede von Crown Glas, deren spitzer Winkel $ABD = 54^{\circ} \frac{1}{2}$. Hat das Crown Glas, wie gewöhnlich, den mittleren Brechungsexponenten 1,51, so erleidet dann ein auf die Seite *AB* senkrecht fallender Strahl *sf* für die Gränzen $54^{\circ} \frac{1}{2}$ und 90° des Einfallswinkels *sfh* sowohl in *f*, als auch in *g* eine *totale Reflexion*, weil für den Einfallswinkel $sfh = i = 54^{\circ} \frac{1}{2}$ der Brechungswinkel *r* in der Luft durch die Gleichung $\sin r = 1,51 \times \sin 54^{\circ} \frac{1}{2} > 1$ bestimmt, eine Brechung also unmöglich wird. und diels eben so für größere Einfallswinkel gültig bleibt, Wie hierdurch der Strahl *sf*, dessen Richtung *gk* hinter dem Parallelepipede parallel ist mit seiner Richtung vor demselben, ein circular-polarisirtes werde, will ich, um mich bei den nachher folgenden Rechnungen hierauf beziehen zu können, wenigstens mit einigen Worten andeuten ¹⁾.

1) Die hierauf bezüglichen theoretischen Untersuchungen Fresnel's, des Begründers der Theorie der circularen Polarisation, findet man in den *Ann. de Chimie et de Phys.* 1831. tom. XLVI, pag. 243, und in diesen Ann. Bd. 23, S. 107.

Es ist bekannt, daß die Aetherschwingungen in dem Lichttheile, der von einem durchsichtigen, nicht krystallisirten Mittel, z. B. von dem Glase *reflectirt* wird, um so mehr senkrecht gegen die Reflexionsebene, in dem *gebrochenen* Lichttheile aber, der in das Mittel eindringt, um so mehr parallel mit dieser Ebene erfolgen, je mehr sich der Einfallswinkel dem Polarisationswinkel nähert. So sind es also die auf der Reflexionsebene senkrechten Oscillationen, denen man eine Neigung zur Reflexion, und die mit eben dieser Ebene parallelen, denen man eine Disposition zur Brechung beilegen muß. Bei den totalen Reflexionen in *f* und *g* wird zwar jede Brechung aus dem Glase in die Luft unterdrückt, den Oscillationen aber, die mit der Reflexionsebene *sfg* der inneren Spiegelungen im Parallelepipede parallel sind, ihre Disposition zur Brechung dadurch nicht genommen. Indem sie deshalb in die Gränze zwischen Glas und Luft tiefer eindringen, als die auf der Ebene *sfg* senkrechten Oscillationen, werden sie gegen diese letzteren in ihrem Gange verzögert, und zwar beträgt die Verzögerung, wie man aus den Beobachtungen entnehmen muß, sowohl in *f* als auch in *g* eine Achtelwellenlänge (oder eine ungerade Anzahl von Achtelwellenlängen), an beiden Stellen zusammen also eine Viertelwellenlänge (oder eine ungerade Anzahl von Viertelwellenlängen). Werden aber nach einer zweimaligen Totalreflexion in dem Parallelepipede die mit der Reflexionsebene *sfg* parallelen Schwingungen gegen die auf derselben senkrechten um eine Viertelwellenlänge verzögert, so ist dies dasselbe, wie wenn die gegen die Reflexionsebene senkrechten Oscillationen gegen die mit dieser Ebene parallelen nach ihrem Austritte aus dem Parallelepipede um eine Viertelwellenlänge voreilen, oder eine um 90° größere Phase haben.

Die andere Bedingung, die zum Entstehen der circularen Polarisation in den Parallelepipeden erfordert wird, die Gleichheit der auf einander senkrechten Amplituden der interferirenden Strahlen, kann dadurch erfüllt werden, daß man die Reflexionsebene *de* des polarisirenden Spiegels

unter dem Winkel $sce = +45^\circ$ zur rechten Hand gegen die Reflexionsebene sfg des Parallelepipedes stellt. Denn eine jede der vom polarisirenden Spiegel reflectirten Schwingungen hat die gegen seine Reflexionsebene de senkrechte Richtung cb , die sich in eine mit der Ebene sfg parallele ca , und in eine gegen dieselbe Ebene senkrechte ab zerlegen läßt, welche beiden Schwingungen, wenn der Winkel $scb = 45^\circ$, von gleicher Länge sind. Nimmt man aber ein Nicol'sches Prisma statt eines Polarisations spiegels, so muß man der auf dem Hauptschnitte des Prisma senkrechten Ebene, die ich die *Polarisationsebene des Nicols* nennen will, eine mit der Reflexionsebene des Spiegels parallele Lage geben, weil ein Nicol nur die mit seinem Hauptschnitte parallelen Schwingungen durchläßt, und diese dann eben so auf der Polarisationsebene des Nicols, wie auf der Reflexionsebene des Spiegels senkrecht sind. Bei dieser Stellung des Spiegels oder Nicols werden die Aethervibrationen nach ihrem Austritte aus dem Parallelepiped *rechts-circular*, es mag cb entweder in der Richtung von c nach b , folglich ca von c nach a , und ab von a nach b schwingen, oder es mögen die Richtungen die entgegengesetzten seyn, weil der zu ab gehörige Strahl, wenn er das Parallelepiped verläßt, aus dem eben angegebenen Grunde dem zu ca gehörigen um eine Viertelwellenlänge voreilt (S. 240). Stellt man dagegen die Reflexionsebene des polarisirenden Spiegels oder die Polarisationsebene des polarisirenden Nicols unter dem Winkel -45° zur linken Hand gegen die Reflexionsebene des Parallelepipedes, so werden die Aetherschwingungen *links-circular*.

Dafs in den beiden Parallelepipedes, deren ich mich bediente, das Licht wirklich circular polarisirt werde, hiervon habe ich mich durch ein schon von Fresnel befolgtes Verfahren überzeugt. Ich stellte die Polarisationsebene des polarisirenden Nicols in dem Dove'schen Apparate oben von der linken zur rechten Hand unter $+45^\circ$ gegen die verticale Reflexionsebene eines jeden der Parallelepipedes, und fand das aus denselben austretende Licht

vollkommen *depolarisirt*, als ob es natürliches wäre, da ein doppeltbrechendes Kalkspathprisma, durch welches ich das aus jedem der Parallelepipede austretende Licht betrachtete, zwei Bilder von stets gleicher Intensität gab, wie auch das Prisma vor dem Auge gedreht werden mochte. Dafs es dennoch nicht natürliches Licht war, hiervon überzeugte ich mich dadurch, dafs ich das aus dem einen Parallelepipede austretende Licht einer nochmaligen doppelten Totalreflexion in dem anderen unterwarf. Nun war das aus diesem austretende und durch einen Nicol analysirte Licht, welche Lage auch der Reflexionsebene dieses zweiten Parallelepipedes gegeben werden mochte, wieder linear-polarisirt, und zwar nach einer Ebene, die mit der unter $+45^\circ$ zur rechten Hand gestellten Polarisationssebene des polarisirenden Nicols einen Winkel von -45° zur linken Hand bildete. Weil aber natürliches Licht durch eine zweimalige Totalreflexion sonst nie linear-polarisirtes wird, so konnten auch die aus dem ersten Parallelepipede austretenden Strahlen nicht natürliche seyn. Um mich endlich zu überzeugen, dafs in jedem der Parallelepipede wirklich circular-polarisirtes Licht entstehe, betrachtete ich das durch einen Nicol polarisirte Tageslicht durch ein Glimmerblättchen von überall gleicher Dicke und ein doppeltbrechendes Prisma, und erhielt als complementäre Bilder ein *blaues* und ein *orangefarbenes*. War aber an den polarisirenden Nicol eins der Parallelepipede angelegt, und betrachtete ich nun das austretende Licht durch dieselbe Stelle des Glimmerblättchens und durch das doppeltbrechende Prisma in derselben Lage, wie vorhin, so waren die beiden complementären Bilder *purpurfarben* und *gelbgrün*. Dieser Wechsel der Farben liefs keinen Zweifel übrig, dafs die Lichtstrahlen in jedem der Parallelepipede in der That circular polarisirt wurden. Denn es ist da, wo ohne das Parallelepiped das blaue Bild sich zeigt, das orangefarbene, und umgekehrt da, wo man dieses erblickt, das blaue im Minimum der Intensität, und es müfste im Gangunterschiede der beiden Strahlenbündel, in welche das

einfallende parallel mit dem Hauptschnitte des Glimmerblättchens und senkrecht gegen denselben sich spaltet, eine Aenderung von einer halben Wellenlänge eintreten, damit das blaue Bild in ein orangefarbenes, und umgekehrt dieses in jenes übergehe ¹⁾. Wird aber an den polarisirenden Nicol ein Parallelepiped angelegt, so wird dadurch zwar nicht eine Aenderung von einer halben Wellenlänge im Gangunterschiede jener beiden Strahlenbündel, wohl aber, wenn das Licht in dem Parallelepipede wirklich circular polarisirt wurde, eine Aenderung von einer Viertelwellenlänge bewirkt. Es kann daher das blaue Bild auch nicht in ein orangefarbenes, sondern es muß vielmehr in eine Färbung übergehen, die zwischen Blau und Orange in der Mitte liegt, es muß purpurfarben erscheinen. Eben so verhält es sich mit dem anderen Bilde, das in eine zwischen Orange und Blau in der Mitte liegende Färbung übergehen, und gelbgrün erscheinen muß.

Die circulare Polarisation des Lichtes kann bekanntlich in künstlicher Weise auch durch Glimmerblättchen von solcher Dicke bewirkt werden, daß zwischen den beiden auf einander senkrechten Strahlenbündeln, in welche ein einfallendes in diesen Blättchen gespalten wird, ein Gangunterschied von einer ungeraden Anzahl von Viertelwellenlängen sich bildet, wenn man anders, um die Gleichheit der Amplituden in beiden Bündeln zu erreichen, den Hauptschnitt des Blättchens unter 45° gegen die Reflexionsebene des polarisirenden Spiegels oder gegen die Polarisationssebene des polarisirenden Nicols gestellt hat. Da es jedoch außerhalb des Bereiches menschlicher Kunst liegt, die erforderliche Dicke des Blättchens durch Messung zu bestimmen, weil es dabei auf wenige Milliontel Zoll ankommt, und man sich begnügen muß, solche Blättchen gewählt zu haben, durch welche ungefähr dieselben Farbenbilder, wie durch die Parallelepipede erhalten werden: so habe ich bei meinen Beobachtungen den freilich unbequemen Gebrauch der letzteren um so mehr vorgezogen, weil solche

1) Diese Ann. Bd 88, S. 200.

Blättchen, die für eine bestimmte Farbe wirklich die erforderliche Dicke haben sollten, sie dennoch nicht für alle übrigen von unendlich verschiedenen Wellenlängen haben können, in den Parallelepipedon aber alle Farben auf gleiche Weise durch die doppelte Totalreflexion einen Gangunterschied von einer ungeraden Anzahl von Viertelwellenlängen erhalten.

(Schluss im nächsten Heft.)

IV. *Ueber eine neue Anwendung der stroboskopischen Scheiben; von W. Rollmann.*

Der Hr. Prof. J. Plateau beschreibt in diesen Annalen Bd. 80, S. 150 einen Apparat, der durch Anwendung stroboskopischer Zeichnungen beim Anorthoskop sich bewegende Bilder zeigt. Ich werde in Folgendem zeigen, wie sich das Phaenakistiskop allein für sich als eine Art Anorthoskop gebrauchen läßt. Die bei diesem Verfahren erhaltenen Bilder sind zwar nur matt, und ihre Beobachtung ist immer nur einer Person möglich, doch ist, so viel mir bekannt, diese Anwendung des Fantaskops neu und deshalb der Mittheilung werth.

Zeichnet man auf der weissen Scheibe des Fantaskops einen schwarzen Fleck, und betrachtet denselben bei langsamer Drehung auf die bekannte Art im Spiegel, so bewegt er sich langsam und sprungweise im Kreise herum; bei etwas rascherem Drehen sieht man mehrere Flecke, was daher kommt, daß der Lichteindruck des Flecks in der ersten Stellung noch nicht verschwunden ist, wenn man ihn bereits in der zweiten und dritten sieht. Bei noch beschleunigter Rotation sieht man einen vollständigen Kreis von so viel Flecken, als die Pappscheibe Löcher hat. Die Flecke haben natürlich viel an ihrer Schwärze verloren,

weil ihr Eindruck auf die Netzhaut rasch entstehen und verhältnißmäfsig lange andauern mufs, wenn sie alle gesehen werden sollen; ausserdem zeigen sie eine flammende Bewegung, welche von ihrer bei jeder Umdrehung der Scheibe zu- und abnehmenden Dunkelheit herrührt. Zieht man nun auf der weissen Scheibe eine beliebige Anzahl Radien unter gleichem Abstände von einander und zeichnet auf oder zu jedem dieser Radien einen Fleck, und zwar so dafs keiner den andern decken würde, wenn alle in ihren verschiedenen Stellungen um denselben Radius gruppiert wären, so erhält man beim raschen Drehen der Scheibe natürlich von jedem Fleck so viel Bilder als die Scheibe Löcher hat, und um jede Oeffnung gruppieren sich die Flecke auf eine Art, die zu ihrer Vertheilung auf der ganzen Scheibe in bestimmter Beziehung steht. Man erhält also statt *eines* über die ganze Scheibe peripherisch und sectorenweis vertheilten Bildes so viele zusammengeschobene als die Scheibe Löcher hat. Die Zeichnung der Scheibe unterscheidet sich von der beim Anorthoskop dadurch, dafs bei diesem das Bild peripherisch verzerrt gezeichnet wird, bei jener aber stückweis in die verschiedenen Sectoren der Scheibe vertheilt wird. Die Scheibe hat also auch Aehnlichkeit mit dem Thaumatrope, da die einzelnen Theile des Bildes, in Zwischenräumen dem Auge vorgeführt, den Eindruck eines Ganzen machen.

Vertheilt man die Flecke auf der Scheibe nach einem bestimmten Princip, so erhält man durch Abänderungen in der Zahl der Löcher so interessante, überraschende Configurationen, dafs es der Mühe werth ist, durch ein bestimmtes Beispiel die Sache näher zu erörtern.

Will man beim Drehen der Scheibe Kreise erhalten, so nehme man zunächst auf der Scheibe die Mittelpunkte derselben in gleichen Abständen von einander und vom Centrum der Scheibe an. Nun zeichne man zu jedem dieser Mittelpunkte einen schwarzen Fleck von 2 bis 3 Lin. Durchmesser und zwar so, dafs wenn alle diese Flecke zu demselben Mittelpunkte gezeichnet wären, sie denselben im

Kreise in gleichen Abständen von einander umgeben. Die Flecke bezeichnen also verschiedene Stellungen eines Körpers, der in der Zeit der einmaligen Umdrehung der Scheibe um die obenbezeichneten Mittelpunkte rotirt. In Fig. 6 Taf. II. sind n, n, \dots 10 Flecke und m, m, \dots die Mittelpunkte zu denen sie gehören, welche aber nur angedeutet werden, da sie nicht gesehen werden sollen. Läßt man eine solche Scheibe rasch rotiren, so zeigt sie bei 10 Löchern auch 10 Kreise. Bei 11 Löchern erhält man 11 andere aber gleiche und feststehende Bilder. Es haben in diesem Falle die Mittelpunkte zu den Löchern verschiedene Stellung während sie oben gleiche hatten. Fällt z. B. jetzt ein Mittelpunkt mit dem Radius eines Loches zusammen, so wird der folgende um $\frac{1}{10} - \frac{1}{11}$ der Peripherie von der nächsten Oeffnung abstehen; das zu diesem zweiten Mittelpunkte gehörige Bild hat sich aber gegen das erste um 36° gedreht. Während sich also die Mittelpunkte um $\frac{1}{11}$ der Peripherie von Loch zu Loch fortbewegen, drehen sich die Flecke um ihre Mittelpunkte um $\frac{1}{10}$. Diese doppelte Bewegung bedingt, wie leicht einzusehen, eine Epicykloide, die nach dem Verhältniß $mc - mn : mn$ verschieden ausfallen wird. In Fig. 7 Taf. II. ist: $mc - mn : mn = 6 : 1$ angenommen. Die Zahl der Löcher (1. 2. 3..) ist 11. Zwischen je zwei Löchern ist das entstehende Bild dasselbe. Nimmt man nun an, wie die Stellung der Flecke es fordert, daß die Curve eine Epicykloide sey, so muß der Bogen, auf welchem der erzeugende Kreis während einer Umwälzung rollt, $= \frac{1}{11} 2(mc - mn)\pi$ seyn, und da $2.mn.\pi = \frac{2(mc - mn)\pi}{6}$ ist, so hat man: $2.mn.\pi > \frac{1}{11} 2(mc - mn)\pi$, d. h. die Figur ist eine verlängerte Epicykloide, die im ganzen Umkreise 11 Schlingen zeigt, wie Fig. 7 Taf. II. andeutet.

Für 12 Löcher ist die Bewegung des Mittelpunktes von einer zur folgenden Stellung $= \frac{1}{10} - \frac{1}{12} = \frac{1}{60}$ der ganzen Peripherie. Die 10 aufeinanderfolgenden Stellungen eines Mittelpunktes umfassen also $\frac{1}{6}$ derselben. Man hat

also bei obigen Verhältnissen den Bogen der Grundlinie $= \frac{2(mc - mn)\pi}{6} =$ dem Umfange des erzeugenden Kreises $= 2.mn.\pi$. Die Curve ist also eine Epicykloide, von der jeder ganze Bogen den Zwischenraum zweier Löcher umspannt. Da aber dieselbe bei jeder Oeffnung sich in derselben Stellung wieder erzeugen muß, so bietet das Ganze einen doppelten Kranz von je 6 Epicykloidenbögen dar, wie Fig. 8 Taf. II. andeutet. — Durch ähnliche Betrachtungen lassen sich leicht die Figuren der Scheibe für noch mehr als 12 Löcher entwickeln. — Bei weniger als 10 z. B. 9 Löchern, sind die Figuren derselben Scheibe nicht mehr Epi- sondern Hypocykloiden; warum, ist nicht schwer zu erklären. In Fig. 7 u. 8 Taf. II. bewegen sich die Mittelpunkte und die Flecke um dieselben beide nach gleicher Richtung (wie ein Uhrzeiger), welche Bewegung derjenigen des Centrums und der Peripherie des Kreises entspricht, der auf einem zweiten rollt, also *Epicykloide*. Nimmt man aber bei 10 Flecken eine Scheibe mit 9 Löchern, so ist die Bewegung der Mittelpunkte rückgängig, während die Drehung der Flecke dieselbe bleibt. Diese entgegengesetzten Bewegungen entsprechen denen eines in einem andern Kreise rollenden Kreises, *Hypocykloide*. Wären in Fig. 7 Taf. II. die Flecke in einer ihrer jetzigen Aufeinanderfolge entgegengesetzten Umdrehung gezeichnet, so hätte man mit 11 und 12 Löchern Hypocykloiden, und bei 9 und 8 Oeffnungen Epicykloiden erhalten.

Nach anderem Principe geordnet, geben natürlich die Flecke auch andere Figuren. Zeichnet man z. B. auf eine Scheibe mit 10 Radien eine archimedische Spirale und bezeichnet die Durchschnittspunkte der Radien mit der Spirale mit Flecken, so erhält man bei 10 Oeffnungen 10 radiale Streifen, die wieder in verschiedenen gekrümmte archimedische Spiralen übergehen, wenn man sie durch 11 oder 9 Oeffnungen betrachtet u. s. w.

Statt der Flecke lassen sich auch Buchstaben oder Bilder anwenden. Man zerschneidet zu diesem Zwecke die-

selben z. B. in 10 gleiche Sektoren und vertheilt diese in gehöriger Lage auf der Scheibe, so erhält man bei 10 Löchern 10 Bilder. Von Buchstaben wird man natürlich das Spiegelbild auf die Scheibe zeichnen und bei ihnen sowie bei Bildern nur eine den Radien gleiche Anzahl Oeffnungen anwenden.

Stargard, im März 1853.

V. Ueber die von Hrn. Dr. Herapath und Hrn. Prof. Stokes in optischer Beziehung untersuchte Jod-Chinin-Verbindung; von W. Haidinger.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Sitzungsbericht. d. Akad. d. Wiss. zu Wien, Januar 1853.)

Die Erscheinungen des Pleochroismus der Krystalle, die des Vorkommens von Oberflächen- und Körperfarben an einem und demselben Individuo haben öfters den Gegenstand von Mittheilungen ausgemacht, welche ich der hochverehrten Klasse vorzulegen die Ehre hatte.

Auch heute sind es Krystalle, welche beide diese Eigenthümlichkeiten an sich tragen, von welchem die Rede seyn soll, aber zum größten Theile nicht nach Beobachtungen, die ich zuerst angestellt, sondern nach den Wahrnehmungen der Herren Dr. W. B. Herapath in Bristol, und Professor G. G. Stokes in Cambridge; doch habe auch ich sie wiederholt und ergänzt, um den Zusammenhang nachzuweisen, der zwischen denselben und mehreren meiner früheren Beobachtungen und Ansichten stattfindet.

Die Krystalle sind von Herapath entdeckt, dargestellt, optisch untersucht und beschrieben worden ¹⁾, und zwar war es die den besten Turmalin übertreffende polarisirende Eigenschaft derselben im durchfallenden Lichte, welche vor-

1) *Philosophical Magazine*, März 1852, Ser. 4, Vol. 3, No. 17, p. 161.

züglich seine Aufmerksamkeit in Anspruch nahm. Man erhält die Krystalle leicht auf folgende Art. Das gewöhnliche käufliche schwefelsaure Chinin (*disulphate of quinine*) wird in heifser Essigsäure aufgelöst (in dem Verhältnifs von etwa 10 Gran auf einen bis zwei Kubikzoll), und so dann, wenn die Auflösung abgekühlt ist, tropfenweise einige wenige (3 bis 4) Tropfen Jodsolution in Alkohol zugefügt, und zum gänzlichen Abkühlen und Krystallisiren einige Stunden in Ruhe gelassen. Die Krystalle nimmt man in etwas Flüssigkeit auf Glas, und hat sie so zur Untersuchung vorgerichtet, sobald sie abgetrocknet sind. In einer spätern Mittheilung ¹⁾ giebt Herapath die Formel ($C_{20}H_{12}NO_2 + I$) + $SO_3 + CHO$. Die Ergebnisse zweier Untersuchungen A und B und der Berechnung C waren:

	A.	B.		C.	Atome.
Jod	32,6092	31,453	124	32,63	1
Schwefelsäure	10,612	10,844	40	10,52	1
Alkaloïd	42,692	—	162 Chinin	42,63	1
Wasser	14,1764	—	54	14,2152	6
	100,0896		380	99,9952	

Da indessen das durch einen spätern Proceß aus den dichromatischen Krystallen wieder zurück dargestellte schwefelsaure Alkaloïd nicht ganz dieselben Eigenschaften hatte, wie das ursprünglich angewandte schwefelsaure Chinin, so zählt Herapath die Base nicht unmittelbar zum Chinin selbst, aber auch nicht zum β -Chinin oder Chinidin, während sie sich mehr dem neuerlich sogenannten γ -Chinin anschließt, drei Körper, von welchen das α -Chinin ein Trihydrat, das β -Chinin ein Bihydrat, und das γ -Chinin ein Monohydrat des organischen Radicals $C_{20}H_{12}NO_2$ wäre.

Da man nun eigentlich zur vollkommen scharfen wörtlichen Bezeichnung der in Rede stehenden Krystalle der neuen Jod - Chininverbindung sich eines ziemlich zusammengesetzten Ausdrucks bedienen müßte, so schlage ich als Abkürzung, als Erleichterung im Gebrauche den

1) *Philosophical Magazine*, Sept. 1852, Ser. 4, Vol. 4, No. 24, p. 186.

Namen *Herapathit* vor, zur Erinnerung an den Entdecker, der sie auch zuerst optisch beschrieb. Ich befolge darin den Grundsatz der *specifischen Nomenclatur*, der langsam aber gewiß unwiderstehlich sich erweitern und befestigen wird. In dem gegenwärtigen Falle wird ein einfacher, specifischer und gerade dieser Name durch den Umstand noch wünschenswerther, daß es Hrn. Dr. Herapath gelungen ist, Krystallblättchen des neuen Körpers als »künstlichen Turmalin« zwischen dem Auge und dem Ocular eines Mikroskopes zu verwenden, eine Anwendung, die gewiß eine wahre Bereicherung des optischen Apparates genannt werden muß.

In optischer Beziehung waren es, wenn auch der metallisch grünen Oberflächenfarbe, ähnlich den Canthariden-Flügeldecken, oder dem Murexid, Erwähnung geschieht, doch vorzüglich die Erscheinungen des Dichroismus bei durchfallendem Lichte, oder die verschiedene Absorption nach zwei senkrecht auf einander stehenden Richtungen, welche in den vier- oder sechsseitigen Blättchen untersucht wurden. Als Ergebniss folgt:

1) *Die Körperfarbe.* Im gewöhnlichen Lichte blafs olivengrün, in ganz dünnen Blättchen, bis zu $\frac{1}{300}$ von einem Zoll, farblos.

Im polarisirten Lichte, wenn das Licht in der Längenrichtung der Krystalle polarisirt ist, durchsichtig und vollkommen farblos, wenigstens bei ganz dünnen Krystallen; wenn das Licht in der Querrichtung der Krystalle polarisirt ist, undurchsichtig und schwarz, die Blättchen mögen noch so dünn seyn.

Ein erhöhtes Interesse gewannen die Krystalle noch durch die darauffolgenden optischen Untersuchungen der metallischen Oberflächenfarben, welche Hr. Prof. Stokes auf der Versammlung der britischen Naturforscher in Belfast im September 1852 bekannt machte. Einen Bericht über die Mittheilung enthält Hrn. Abbé Moigno's *Cosmos* ¹⁾.

1) No. 24 für 10. Oct. T. I, p. 574.

Hr. Prof. Stokes fand, dafs in gleicher Polarisationsrichtung des zurückgeworfenen Strahles dem nahe farblosen Lichte Glasglanz, dem dunkeln oder schwarzen Tone der grüne Metallglanz entsprach. Es folgt also:

- 2) Die Oberflächenfarbe polarisirt in der Querrichtung der Krystallblättchen bei ziemlich senkrechtem Licht-einfall metallisch gelblich-grün, bei grösseren Winkeln bis in dunkles Stahlblau.

Da Hr. Prof. Stokes an den hier erwähnten Krystallen die Eigenschaft der polarisirten metallischen Oberflächenfarben unabhängig von meinen Untersuchungen analoger Krystalle, und ohne von denselben Kenntnifs zu haben entdeckte, so sind daselbst auch, veranlaßt durch das grofse Interesse der Erscheinung, ausführlich die verschiedenen Modificationen der Beobachtungen und erklärende Darstellungen über die Natur derselben gegeben.

Als ich den Bericht las, fiel mir besonders der Umstand auf, dafs eine grüne metallische Oberflächenfarbe, bei gleicher Polarisirung, einem vollständigen Schwarz der Körperfarbe entsprechen sollte. Das Schwarz befand sich im Gegensatze mit der vollkommenen Durchsichtigkeit des auf die vorübergehenden Farben senkrecht polarisirten Lichtes. Ich hatte geglaubt, durch Beobachtung an einer ziemlichen Anzahl von Körpern als Gesetz genügend nachgewiesen zu haben, dafs Oberflächen- und Körperfarben gegen einander in einem complementären Gegensatze stehen. Dem »Grün« der Oberfläche hätte in der Körperfarbe ein »Roth« entsprechen müssen. Es war nun mein lebhafter Wunsch, die Krystalle selbst zu untersuchen. Nach dem im *Cosmos* angegebenen Verfahren konnte es nicht gelingen sie zu bilden, denn durch einen unglücklichen Druckfehler stehen für das Fällungsmittel statt *solution d'iode dans l'alcool* die Worte: *solution d'acide dans l'alcool*. Ich hatte gänzlich vergessen, dafs schon im Mai mein verehrter Freund Wöhler mir von dem Körper geschrieben und selbst einen Brief von Hrn. Kindt in Bremen darüber mitgetheilt, dafs auch ein Versuch gemacht wurde, der aber

nur unvollständig gelang, und gar zu kleine Krystalle lieferte. Ganz kleine Krystalle hatte auch Wöhler geschickt, aber ich versäumte sie unter stärkerer Vergrößerung zu untersuchen. Ich schrieb nun neuerdings an Stokes und an Wöhler. Ersterer sandte mir auch freundlichst auf einem Glimmerblatt aufliegende Krystalle und theilte neuerdings den Proceß der Bildung derselben mit, wie er oben steht, und wie er nun auch Hrn. Dr. Ragsky in unserem chemischen Laboratorio deutliche Krystalle lieferte. Ich verglich seitdem auch Dr. Herapath's Abhandlungen.

Vor der dichroskopischen Lupe sah ich nun den Dichroismus, aber für genauere Untersuchung waren die Krystalle doch gar zu klein. Als ich aber die Herapathit-Krystalle auf den Tisch des Mikroskops bei neunzigfacher Vergrößerung brachte, wurde Alles auf einen Blick klar. Die verschiedentlich untereinanderliegenden blafsolivengrünen, blafsrothen, tiefblutrothen, schwarzen Farbentöne fanden sich wahrnehmbar als das, was sie wirklich sind, sowohl im gewöhnlichen Lichte als im polarisirten, das bei einem zusammengesetzten Mikroskope wohl sehr leicht dadurch hervorgebracht wird, daß man einfach ein Doppelspathrhomboëder auf das Ocular legt. Man hat dann die zwei Bilder entgegengesetzt polarisirt neben einander, wie bei der dichroskopischen Lupe. Um vollkommen glatte Doppelspathflächen zu haben, klebt man Stückchen Spiegelglas auf das Rhomboëder, um die bei der Weichheit des Doppelspathes so bald beschädigte Politur vollständig herzustellen.

Nun unterschied man deutlich jeden einzelnen Krystall, sah wie einige derselben an verschiedenen Stellen ungleich dick waren, wie das Bild in der Richtung, in welcher das Licht mehr absorbiert ist, für die dickeren Stellen allerdings ganz schwarz war, »schwarz wie die Mitternacht« sagt Herapath, selbst wenn die Dicke der Krystalle nicht $\frac{1}{100}$ eines Zolles beträgt. Allein man sah auch, daß dünnere Stellen eines und desselben Krystalles »dunkelblutroth«

waren, dafs also das »Schwarz« selbst nur darum diesen Abgang aller Farbe zeigt, weil auch das letzte Roth von dem dicken Krystall absorbirt ist. Für die Wirkung an der Oberfläche mufs daher die Körperfarbe immer als *Roth* betrachtet werden, und als solches ist das von Hrn. Prof. Stokes beobachtete senkrecht auf die Axe polarisirte metallische *Grün* die wahre Complementsfarbe. Die Krystalle der Jod-Chinin-Verbindung bilden also eine neue Bestätigung für die Gültigkeit des Satzes, für welchen die früher verzeichneten Fälle sprachen, dafs die Oberflächenfarbe der Körperfarbe als Complement angehört.

Nicht leicht kann man in Bezug auf Körperfarben zwei Species von Krystallen haben, die einander ähnlicher wären, als der hier in Rede stehende *Herapathit* und der durchsichtige brasilianische *Andalusit*. Dasselbe blasse unscheinbare Olivengrün polarisirt in der Richtung der Axe der Krystalle; dasselbe Hyacinthroth, dunkle Blutroth, Schwarz, der Dicke der Platten oder Krystalle entsprechend, polarisirt senkrecht auf die Axe.

Bei der einen wie bei der andern Species polarisiren vollkommen durchsichtige blafsgrünliche Krystalle oder Platten gekreuzt das Licht bis zum vollständigen Schwarz. Sind die Krystalle dünn, so entsteht bei der Kreuzung nur Roth, ebenso wie die Farbe bei der Untersuchung durch den Kalkspath der dichroskopischen Lupe. Ganz dünne Platten von Andalusit haben eine blasse aber deutlich rothe Farbe. Legt man zwei solche Platten in paralleler Stellung auf einander, so verschwindet das Roth, es wird absorbirt, und das dickere blafsgrüne Aggregat ist überraschend hellfarbiger als jede einzelne Platte. Ebenso sind auch die ganz dünnen Krystallblättchen des Herapathits deutlich blafsroth, ja es giebt viele Krystalle die, ungleich dick, rothe und grüne Stellen zeigen. Je deutlicher das Roth, desto mehr nähert sich bei der Untersuchung im polarisirten Lichte der in der Richtung der Axe polarisirte Ton dem vollkommen ungefärbten, so dafs man den

Krystall auch wohl gar nicht sieht, während das darauf senkrecht polarisirende Bild mehr oder weniger tiefroth erscheint.

Die Farbentöne des Herapathits lassen sich den obigen Beobachtungen gemäß in folgendem Bilde darstellen:

- 1) *Körperfarbe*. Im gewöhnlichen Lichte in ganz dünnen Krystallplatten blafsroth, zwischen rosen- und ziegelroth, in dickeren Krystallen blafsolivengrün, oder grünlichgrau, das bei zunehmender Dicke zuweilen etwas gelblich ist.

Im polarisirten Lichte nach Maafsgabe der Dicke, das Bild polarisirt in der Richtung der Axe farblos bis blafsgrün, das Bild polarisirt senkrecht auf die Axe blutroth bis schwarz. Schwarz schon bei einer Dicke von $\frac{1}{300}$ eines Zolles.

- 2) *Oberflächenfarbe*. Polarisirt senkrecht auf die Axe bei nahe senkrechtem Einfall grasgrün, bei größserem Einfallswinkel in der Ebene der Axe spangrün, entenblau, dunkelstahlblau.

Auf Glas aufpolirt ist die Körperfarbe ein röthliches Braun, es erscheint kein metallisches Grün, wohl aber in allen Azimuthen senkrecht auf die Einfallsebene polarisirt ein nicht sehr lebhaftes Oberflächenblau.

Wöhler's grünes Hydrochinon, das ich vor längerer Zeit untersuchte, giebt aufpolirt in allen Azimuthen ein metallisches Tombackbraun in das Messinggelbe bei einer dunkelviolblauen Körperfarbe.

In Krystallen ist das Tombackbraun senkrecht auf die Axe polarisirt, entsprechend dem dunkleren Durchsichtigkeitstone der Körperfarbe. Bei größseren Neigungen mischt sich, senkrecht auf die Einfallsebene polarisirt, Blau hinzu, so daß die Farbe im untern Bilde der dichroskopischen Lupe am Ende in Dunkelstahlblau übergeht.

Vergleicht man die Farben der beiden Chinin-Verbindungen, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Kör-

	Hydrochinon.	Heraopathit.
Körperfarbe polarisirt in der Richtung der Axe	dunkelviolblau,	grünlichweiss.
Körperfarbe polarisirt senk- recht auf die Axe	sehr dunkel- violblau.	sehr dunkel- roth.
Oberflächenfarbe polarisirt senkrecht auf die Axe	tombackbraun.	grasgrün.

Nun ist aber die Körperfarbe des reinen Jod gelb in verschiedenen Tönen, die Oberflächenfarbe blau. Ich untersuchte die Körperfarbe kürzlich für die Vergleichung an kleinen Krystallen, welche Hr. Dr. Ragsky aus einer Auflösung in Schwefelkohlenstoff durch Verdampfung dargestellt hatte. Die länglich sechsseitigen Tafeln, mit zwei Winkeln von etwa 128° und vier Winkeln von 116° , waren an den dicksten Stellen an den Rändern undurchsichtig, durch röthlichbraun, dunkelhoniggelb in immer blässere Töne übergehend. Dabei war deutlich ein Unterschied in der Intensität, die Farbe in der Richtung der kleinen Diagonale des Rhombus von 128° polarisirt blässer, die Farbe in der Richtung der großen Diagonale polarisirt dunkler. Aber während der Beobachtung durch das Mikroskop mit neunzigfacher Vergrößerung sah man die Verflüchtigung fortschreiten, und merkwürdigerweise wurden die Krystallblättchen gegen den Mittelpunkt des Sechseckes immer dünner, lichterhoniggelb; es erschien ein Loch, das sich fort und fort vergrößerte, während sich wieder kleine Theilchen wie ein Bart und besonders an der, der kleinen Diagonale des Rhombus von 128° parallelen, Kante absetzten.

Es bedarf gewiss keiner zu gewalthätigen Voraussetzung, um die Farben des Hydrochinons und des Jods im Heraopathit wiederzufinden. Das weniger dunkle Violblau wird durch weniger tiefes Gelb zu dem nahe farblosen schwach grünlichen Tone der in der Richtung der Axe polarisirten Körperfarbe neutralisirt. Das ganze dunkle Violett mit dem etwas stärkeren Gelb läßt Roth zurück, das metallische

Gelb mit dem Blau giebt das metallische Grün. Gewiß verdient eine Vergleichung von dieser Art noch fernere Aufmerksamkeit, wenn sie auch für den Fall nur als ein erster Versuch annähernd gewagt wird.

VI. *Ueber Luft-Elektricität; von F. Dellmann.*

Die vollständigen Resultate der auf der hiesigen meteorologischen Station im Dienste des Staates seit etwas mehr als einem Jahre angestellten Beobachtungen über Luft-Elektricität findet man im 2. Jahresberichte des Königl. meteorologischen Instituts, welcher im Laufe dieses Jahres erscheinen wird. Hier müssen wir uns beschränken auf eine Beschreibung des Beobachtungs-Apparates und der Beobachtungs-Methode, so wie auf eine übersichtliche Darstellung der Resultate.

Die von der Brüsseler Akademie im Jahre 1844 gekrönte Preisschrift von Duprez: „*Sur l'électricité de l'air*“ weist klar nach, daß alle festen Apparate, wie ein solcher zuletzt noch von Dr. Romershausen angegeben worden, wegen Mangelhaftigkeit der Isolirung niemals die Garantie gewähren, daß sie den wahren elektrischen Zustand der Atmosphäre angeben. Diese Ansicht über die festen Apparate hat sich durch die hier gemachten Erfahrungen aufs Entschiedenste als richtig herausgestellt; zugleich haben sich aber noch zwei andere Mängel dieser Apparate gezeigt, welche Duprez nicht angiebt, nämlich der, daß sie sich zu langsam laden, also öfter einen elektrischen Zustand der Luft andeuten, welcher quantitativ und qualitativ längst nicht mehr vorhanden ist; dann noch der, daß sie den elektrischen Zustand der den Sammelapparat umgebenden Luftschicht nicht rein angeben, sondern gemischt mit der Einwirkung auf den zum Mefsinstrument führenden Leiter.

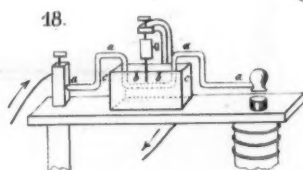
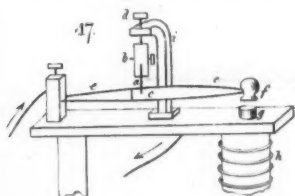
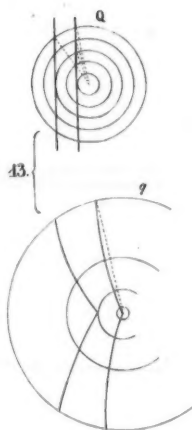
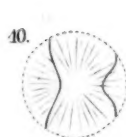
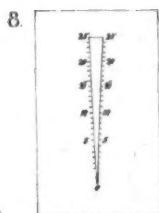
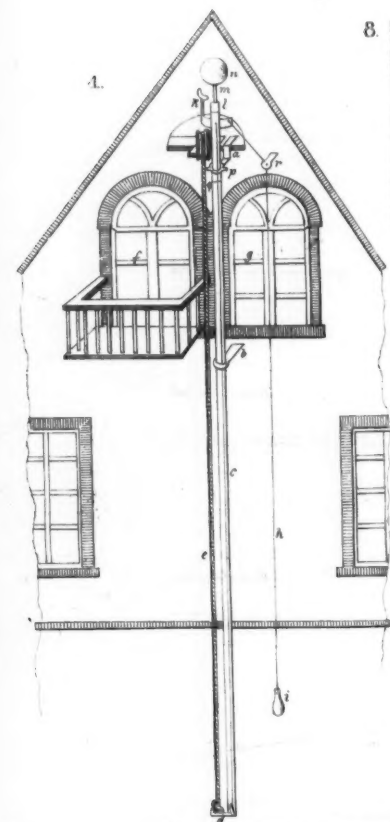
vifs
ere
ein

10

nn.

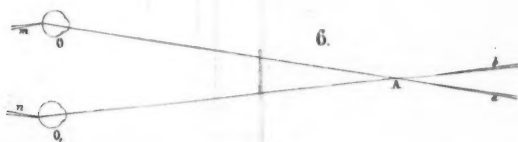
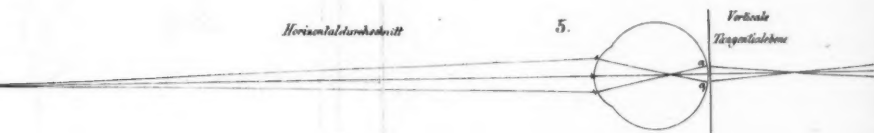
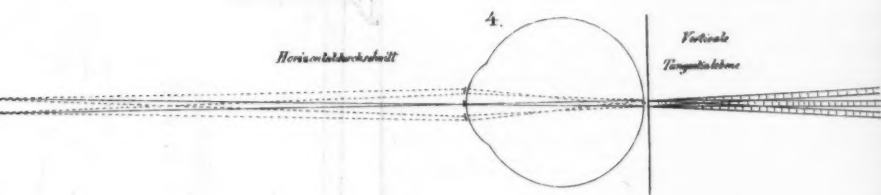
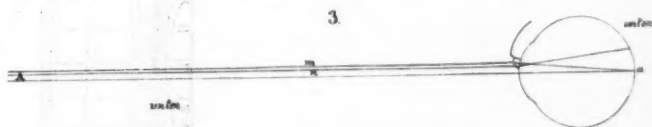
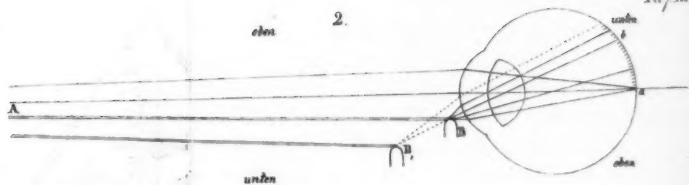
teo-
lehr
uft-
igl.
hres
eine
ob-
stel-

ge-
tir“
cher
len,
ntie
der
pa-
aufs
sich
igt,
sich
and
gst
den
den
der
er.



a |

42.



Dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechende Beobachtungen über Luft-Elektricität sind bekanntlich erst seit 1844 in Brüssel und Kew, und seit ein paar Jahren auch in München auf den dortigen Observatorien gemacht worden. Die Brüsseler Beobachtungen leiden an dem wesentlichen Mangel, daß täglich nur ein Mal beobachtet wurde; die in Kew angestellten an einem andern nicht minder wesentlichen, daß das Mefsinstrument zu unvollkommen ist. Die Münchener Beobachtungen sind von Brüssel aus wohl nicht mit Unrecht wegen mangelhafter Scalirung des Mefsinstrumentes angegriffen worden, aber dieser Vorwurf trifft mehr oder weniger die Brüsseler Beobachtungen selbst. Die Fehler der vorhandenen Beobachtungen zu vermeiden, das Gute derselben aber sich anzueignen, war des Verfassers Bestreben, als er die Beobachtungen für den Preufs. Staat übernahm. Jedenfalls schien ihm das in Brüssel eingeschlagene Verfahren als das beste. Es konnte indeß nur theilweise in Anwendung kommen, da der Verfasser sein eignes Mefsinstrument ¹⁾, welches in Genauigkeit der Messung und in Bequemlichkeit beim Gebrauche ohne Zweifel die andern übertrifft, dabei benutzen wollte. Alle Schwierigkeiten, welche aus dem Mangel eines Thürmchens, so wie aus der störenden Einwirkung zweier benachbarten, bedeutend höheren Häuser hervorgingen, wurden beseitigt durch folgende Construction des Sammelapparates.

1. Apparate.

a. Der Sammelapparat.

Durch die Mauer der nach SW. gelegenen Giebelwand (Fig. 1, Taf. III.)²⁾ wurden in beinahe 2 Meter Entfernung von einander zwei starke eiserne Stangen (*a* und *b*) geführt und inwendig auf Holz befestigt. Die obere (*a*) ist etwa $1\frac{1}{2}$ Meter von der Giebelspitze entfernt. Diese Stangen sind am äußern Ende in etwa 1 Fuß Entfernung von der Wand mit Ringen versehen, welche sich leicht

1) Beschrieben in diesen Annalen, Bd. 86, S. 524 ff.

2) Welche dem nächsten Hefte beigegeben wird.

wegnehmen lassen, um sie durch andere ersetzen zu können. Durch diese Ringe geht eine tannene Stange (*c*) (Länge 22'), die mittelst eines Seiles, welches auf eine Welle gedreht wird, an der ein eisernes Sperrrad befestigt ist, auf und ab geschoben werden kann. Mit der Sperre wird die Stange, wenn sie oben ist, festgehalten. Damit die Stange immer bis zu derselben Höhe aufgewunden werde, befindet sich am untern Ende derselben ein Haken (*d*), der in ihre Axe eingeschoben, dann aber rechtwinklich umgebogen ist, so daß dieser umgebogene Arm, der am äußern Ende eine Oehse für das Seil (*e*) besitzt, dicht auf der Grundfläche der Stange liegt. Beim Aufwinden schlägt dieser Haken an den untern Ring und verhindert dadurch das weitere Drehen. Die Stange läuft in der Mitte zwischen zwei Fenstern (*f* und *g*), vor deren einem ein kleiner Balkon zum sichern Hinaussteigen sich befindet. Vor dem andern hängt ein Messingdraht (*h*), der unten mit einem messingenen Heft (*i*) versehen, oben aber an einem Ende eines kupfernen Winkelhebels (*k*) befestigt ist, welcher etwa 6 Zoll unter dem obern Ende der Stange durch diese hindurch geht. Der nach oben gehende Arm dieses Winkelhebels besitzt an seinem obern Ende eine horizontale, etwas um die Stange gebogene Verbreiterung von etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge. Der Winkelhebel ist in der Stange durch einen Stift so befestigt, daß er, nachdem unten am Heft gezogen worden, vermöge seiner Schwere von selbst zurückfällt. Der untere Arm desselben, an dessen einen Seite der nach unten gehende Draht hängt, ist platt und etwa 1 Zoll breit, damit er sicher und leicht in dem Schlitz der Stange sich bewegen könne. Auf der Stange steckt eine kupferne Büchse (*l*) mit einem Boden in der Mitte, der die untere Hälfte derselben, für die Stange bestimmt, von der obern trennt, in welche der Träger (*m*) der Sammelkugel (*n*) gesteckt wird. Der Träger *m* ist unten mit einem Fusse von Schellack, der ein Stück von einer dicken Kautschuck-Platte zur Basis hat, und etwa 5 Zoll vom untern Ende mit einem dicken Schellack-Ringe,

um welchen wieder ein dicker Kautschuck-Ring sitzt, umgeben, so daß er mittelst dieser beiden Vorrichtungen isolirt in die Büchse gesteckt und mit dem Winkelhebel *k* angeschlagen werden kann, ohne ein Zerspringen des Schellacks befürchten zu müssen. Der Schellack ist überall möglichst geglättet und geebnet, um ihn bequem und sicher von Staub und Feuchtigkeit reinigen zu können. Oben auf dem Träger *m* ist die Sammelkugel *n* (von Kupfer und 6 Zoll im Durchmesser) mittelst einer Schraube befestigt. Die Büchse mit der Kugel kann leicht auf die Stange *c* gesetzt und wieder heruntergenommen werden, indem man das Ganze an der Büchse faßt. Damit der Wind den Sammel-Apparat nicht herunter werfen könne, besitzt die Büchse am untern Rande eine Oehse, in welche man bei starker Luftströmung eine Klammer eingreifen läßt, welche mit einer kleinen Holzschraube an der Stange befestigt ist. Der Träger *m* ist ebenfalls von Kupfer, $\frac{1}{4}$ Zoll dick und 1 Fuß lang. Träger und Kugel sind möglichst geglättet, der Träger ist unten abgerundet.

Beim Laden wird nun in folgender Weise verfahren. Der Beobachter nimmt die Sammelkugel, die mit ihrer Büchse auf einem Dreifuß neben dem Mefsinstrumente auf dem Zimmer links unten steht, trägt sie mittelst der Büchse hinauf, tritt durch das Fenster *f* auf den kleinen Balkon, setzt die Büchse mit der Kugel auf die Stange, tritt dann wieder hinein und windet die Stange mittelst einer Kurbel, die an der Welle sitzt, über welche das Seil geht, in die Höhe. Schlägt der Arm *d* an den Ring *b*, so wird die Stange mittelst der Sperre festgestellt, das Fenster *g* wird geöffnet, das messingene Heft gegriffen, angezogen, gelassen, die Sperre gehoben und die Stange sinkt, bis ein dicker eiserner Stift (*p*), der oben quer durch die Stange geht, auf den Ring der obren Eisenstange (*a*) schlägt und nun die Stange trägt bis zur folgenden Ladung. Damit die Stange *c* am obern Ende die nöthige Festigkeit für den Stift *p* bekomme, ist sie bis *q* mit einer eisernen Büchse umgeben. Die Kugel wird nun mit der Büchse wieder

abgenommen und heruntergetragen. Unten steht neben dem Mefsinstrumente der Ueberträger, ein Messingdraht von 1 Fufs Länge und etwa 1 Linie Dicke, der an den Enden sorgfältig abgerundet ist. Er wird mittelst eines hölzernen Fusses, auf dem er sicher steht und auf dem er mit einer Schellackstange befestigt ist, gefafst. Das eine Ende derselben wird mit der Kugel, das andere mit dem Zuleitungsdrahte des Elektrometers in Berührung gebracht und so das Mefsinstrument geladen. Ist der Ausschlagswinkel abgelesen, so wird mittelst einer auf Tuch geriebenen und an einem Schellackstiel gehaltenen Korkplatte, die, in die Nähe des Zuleitungsdrahtes gebracht, den Wagebalken zur Bewegung bringt, die Art der Elektrizität untersucht.

In der Abbildung sieht man über dem Fenster *g* noch die Oehse *r*, durch welche der Ableitungsdraht *h* geht, damit dieser sich mit dem Seile nicht verwirren könne. Zu diesem Zwecke ist auch das Seil auf der einen, dieser Draht auf der andern Seite der Stange *c* angebracht. Die Oehse *r* hält das Heft *i* auch, wenn die Stange oben ist, an einer bestimmten Stelle fest, so dafs man es im Finstern leicht greifen kann.

Das Seil läuft über zwei Rollen, von denen man nur die eine in der Abbildung sieht. Die andere sitzt in demselben Holze im Innern des Hauses, und gerade unter ihn, nahe am Fenster, steht die Welle mit der Sperre.

Der Haupttheil des ganzen Apparates ist die Kugel mit ihrem Träger. Auf die Isolirung derselben mufs alle Sorgfalt verwendet werden. Um den Elektrizitäts-Verlust, der mit dem Transport der Kugel nothwendig verbunden ist, zu vermeiden, wurde von dem Träger derselben ein Draht isolirt zum Mefsinstrumente geführt, aber so, dafs er mit der Stange bequem hinaufgezogen werden konnte. Der Apparat war mit dieser Vorrichtung eine Vermittlung zwischen festen und beweglichen Apparaten, aber aus den schon in der Einleitung angegebenen Gründen nicht zu gebrauchen. Mit ihm erhielt man, wie ersichtlich, die Elektrizität der Atmosphäre selbst, statt dafs man mit der Ku-

gel immer die der Luft-Elektricität entgegengesetzte herunter holt. Denn die Kugel ladet sich, wie Peltier père überall mit Recht behauptet, durch Vertheilung, und nicht, wie Peltier fils meint, durch Mittheilung, durch Strömung von der Erde durch den Beobachter in die Kugel. Die der Luft-Elektricität gleichnamige wird durch den Ableitungs- oder Ladungsdraht *h* fortgeführt, was sich darin zeigt, daß man mit ihm das Elektrometer geladen erhält, wenn man ihn isolirt mit dem Zuleitungsdrahte desselben in Berührung bringt. Die Luft-Elektricität, obgleich sie nach oben stärker wird, also auch auf die in der Höhe befindliche Kugel am stärksten einwirkt, zeigt doch auch schon eine Einwirkung auf den bloßen Leitungsdraht, der von der Kugel zum Mefsinstrumente führt. Das sieht man daran, daß er, wenn er gut isolirt ist, schon einen Ausschlag am Elektrometer giebt, wenn man ihn ohne Kugel in die Höhe führt. Man erhält also mit diesem Apparate, und so mit jedem festen, eine gemischte Wirkung, die Wirkung der die Kugel umgebenden Luftschicht nicht rein. Dagegen hat der von mir angewendete Apparat bloß einen Fehler, an dem aber alle beweglichen Apparate leiden, nämlich den, daß mit dem Transport der Kugel ein Elektricitäts-Verlust verbunden ist. Wäre dieser Verlust dem Quantum immer proportional, so wäre er kein Fehler; er hängt aber von der relativen Feuchtigkeit ab, wie früher schon ¹⁾ nachgewiesen wurde, und vom Schellack. Da dieser Verlust nicht zu vermeiden ist, so muß man ihn genau kennen zu lernen suchen, um ihn möglichst vermeiden und als zu unbedeutend vernachlässigen, oder in Rechnung bringen zu können. Zu diesem Zwecke dienten folgende Messungen.

Zuerst war ermittelt worden, wie viel Zeit im ungünstigsten Falle erforderlich sey, um die Kugel aus der Höhe herunter zu holen und das Mefsinstrument zu laden; es waren 25 Sekunden, von denen aber meist nur etwas über die Hälfte gebraucht wird. Dann muß noch bemerkt wer-

1) Diese Ann. Bd. 86, S. 541.

den, daß die Elektrizität erst frei wird mit dem Herablassen der Kugel, und mit dem Freiwerden kann auch erst der Verlust eintreten. Bei den folgenden Messungen wurde nun der Verlust immer für 25" berechnet, und zwar der besseren Uebersicht wegen in Procenten. Es wurde die Kugel mit einem beliebigen Quantum geladen, durch die Kugel dann mittelst des Ueberträgers das Mefsinstrument, Kugel und Ueberträger geladen hingestellt, der Ausschlagswinkel a gemessen und mit der Zeit t der Ladung genau vermerkt. Dann wurde nach einigen Minuten gerade so verfahren, der Ausschlagswinkel b gemessen und mit der Zeit t_1 angeschrieben. In der Tabelle II, wo neben den Winkeln die Quantitäten stehen, wurde nun das Quantum für a und b gesucht; sie mögen α und β heißen. Der Ausdruck:
$$\frac{(\alpha - \beta) \cdot 2 \cdot 5 \cdot 100}{12(\alpha + \beta)(t_1 - t)} = \frac{(\alpha - \beta) 1000}{12(\alpha + \beta)(t_1 - t)},$$
 (wo $t_1 - t$ Minuten bedeutet) giebt berechnet das Verlangte. Es wurde noch, wo es zweckmäfsig erschien, mit den elektrischen Messungen eine Beobachtung des Psychrometers verbunden.

Gleich die erste Reihe Messungen, wobei die Zwischenzeiten 2½ Minuten betrug, gab für je 25" folgende Zahlen: 2,02; 2,38; 2,34; 1,85; 1,60; 1,19; 1,04; 1,01; 1,00; 0,97. Hier ist also eine ziemlich regelmäfsige Abnahme des Elektrizitäts-Verlustes nicht zu verkennen; einige der folgenden Reihen zeigten weniger Regelmäfsigkeit. Es kamen bei dem Verlust, um den es sich hier handelt, 4 Schellackstellen in Betracht, am Träger der Kugel zwei, am Ueberträger eine, und die am Mefsinstrumente, von denen jedoch der Ring um den Träger der Kugel als die bedeutendste vorzugsweise ins Auge gefafst wurde. Die Stelle am Elektrometer war sehr gering und bekannt. Bei den folgenden Messungen wurden jedoch auch die beiden anderen nicht ganz übersehen und die des Ueberträgers wurde mehrfach speciell geprüft, indem vor der Ladung mit der Kugel erst blofs mit dem Ueberträger geladen wurde. Die Hauptstelle wurde mehrfach verändert, der Ring wurde abgewischt, getrocknet, verschmälert, aus anderem Stoffe

geformt, aber Alles wollte keine rechte Regelmäßigkeit in den Erscheinungen hervorbringen. Das Trocknen des Schellackringes führte noch am meisten Regelmäßigkeit herbei. Nachdem derselbe über eine Stunde dem warmen Luftstrom, der vom Ofen aufsteigt, ausgesetzt gewesen war, betrug der Verlust für 25": 1,00 (10); 0,71 (13); 0,68(15); 0,68(15); 0,60(18); 0,68(17); 0,67(16); 0,68(17); 0,74(17); 0,70(17), wobei die eingeklammerten Zahlen die Zwischenzeiten in Minuten bedeuten. Diese Bezeichnung soll beibehalten und dabei noch bemerkt werden, daß die in einer Reihe stehenden Messungen jedes Mal mit einer und derselben Ladung der Kugel gemacht wurden, also die Ausschlagswinkel sehr verschieden waren und immer kleiner sich zeigten. Bei der letzten Reihe, die 2 St. 25' dauerte, war der erste Ausschlagswinkel $76\frac{1}{3}$, der letzte $13\frac{1}{2}$ Grad. Die Tabelle II, nach welcher die Berechnungen gemacht wurden, ist jedoch nicht die Tabelle II von Kohlrausch, sondern eine weiter unten besprochene und von mir berechnete.

Die letzte Reihe zeigt schon ziemlich deutlich die Proportionalität des Elektrizitäts-Verlustes und der Dichtigkeit. Am folgenden Morgen war jedoch der Einfluß des Trocknens wieder verschwunden, denn eine Reihe Messungen gab folgende Zahlen: 1,03(5); 1,27(5); 1,38(5); 0,97(5); 1,32(5); 1,04(5); 0,98(5); 1,11(5); 0,74(23); 0,79(20). Obgleich die weit längern Zwischenzeiten der beiden letzten Zahlen etwas Schuld tragen an ihrer Kleinheit, so ist doch die Unregelmäßigkeit im Ganzen anderswo zu suchen.

Der Schellackring wurde endlich nach vergeblichem Bemühen, Regelmäßigkeit durch sorgfältige Pflege herbeizuführen, entfernt und durch getrocknetes Kautschuck in dünnen Blättern ersetzt. Die Messungen gaben nun folgende Zahlen: 0,87 (10); 0,77 (14); 0,80(21); 0,82(29); 0,98(24). Da ist schon ziemliche Regelmäßigkeit und dieser Stoff isolirte also beinahe so gut, wie getrockneter Schellack. Vulkanisirtes Kautschuck in dicken Lappen, an dessen Ober-

fläche noch einzelne Fasern des Stoffes hingen, in dem er gegossen worden, isolirte weit weniger.

Es wurde nun auch Gutta-Percha in dünnen Blättern angewendet, die vorher getrocknet waren, aber mit weniger Erfolg als bei dem dünnen, getrockneten Kautschuck; sie isolirte nicht so gut und zeigte wenig Regelmäßigkeit. Ueberhaupt zeigte sich im Verlaufe der ganzen Untersuchung, daß Regelmäßigkeit im Elektricitäts-Verluste und bedeutende Isolirungs-Fähigkeit unzertrennlich verbunden sind.

Kautschuck und Gutta-Percha haben, in dünnen Blättern angewandt, den Nachtheil noch insbesondere, daß sie nach dem Trocknen noch schneller als Schellack in einen weniger leitenden Zustand kommen, offenbar deshalb, weil sie den Wasserdämpfen der Atmosphäre eine größere Oberfläche darbieten. Jedoch zeigte sich auch eine Schnur aus Gutta-Percha etwas schlechter leitend, als guter Schellack.

Um den Einfluß des Schellacks auf ein Minimum zu reduciren, wurde die Kugel an einem dünnen Drahte aufgehängt und mit Schellack befestigt, der von dem zerstörten Ringe genommen war, aber ohne genügenden Erfolg. Selbst dann trat noch keine entsprechende Regelmäßigkeit ein, als auch der Ueberträger in seiner alten Form entfernt war und die Ladung des Mefsinstrumentes mittelst eines Drahtes vollzogen wurde, der mit einem Ende an der Kugel, mit dem andern am Zuleitungsdrahte des Mefsinstrumentes hing. Da *mußte* der Schellack in Verdacht genommen werden und nun wurde ein neuer Ring von gelbem Schellack angefertigt, da der vorige von braunem gewesen war. Hier bestätigte sich auf das Ueberaschendste, was schon Hr. Dr. Riess in seiner Abhandlung: »Ueber die Bestimmung elektrischer Dichtigkeiten in der Torsionswaage« (diese Annalen Bd. 71, S. 369 ff.) gegen Coulomb bemerkt. Die erste Reihe Messungen mit Anwendung des neuen Ringes gab folgende Zahlen: 0,59 (28); 0,56 (28); 0,54 (29); 0,50 (32); 0,58 (32); 0,56 (51).

Hier gingen die Ausschlagswinkel von $71\frac{1}{2}^{\circ}$ bis auf 9° herunter. Um jedoch ein Beispiel von der Launenhaftigkeit auch dieses Schellacks anzuführen, noch die Bemerkung, daß nach diesen Messungen die Kugel, ohne sie sonst im Mindesten zu berühren, aufs Neue geladen wurde und nun gab sie in den ersten 34' einen Verlust für 25" von 0,78, dann in den folgenden 30' einen von abermals 0,78 Proc. Warum nun jetzt 1 St. 4' lang einen so viel bedeutenderen, wie 3 St. 20' hindurch eben vorher ohne die geringste scheinbare Veranlassung?

Es war wohl zu vermuthen, daß an dem neuen Schellackringe noch etwas Elektrizität haften werde, da er gleich nach der Anfertigung in Gebrauch genommen war. Die Kugel wurde deshalb 8 Stunden lang an die in den Boden führende Metallleitung gestellt. Dann wurde zuerst die Luft-Elektrizität mit der Kugel gemessen, wobei einige Tropfen Regen fielen und die Luft starke — E. zeigte. Die letzte + Ladung, welche die Kugel mit herunter brachte, blieb stehen, um den Verlust zu messen. Dreimal war dieser (für 25") 0,30 '), wobei die Zwischenzeiten 34, 34 und 69 Minuten betrugen. Dann nach wieder 61 Minuten war derselbe 0,46, und wieder nach 62' sogar 1,27. Es wiederholte sich damit die Erfahrung, welche schon früher gemacht war, daß nach einer schwachen Anfeuchtung durch Regen (Tropfen) der Schellack immer mehr leitend wird durch Gegenwart von Elektrizität. Denn bei einer frühern Reihe von Messungen hatte die Kugel

- 1) Dieser geringe Verlust mußte auffallen. Er wurde erklärt auf die im Text angegebene Weise, da es wahrscheinlich war, die Qualität der Luft-Elektrizität habe indeß gewechselt. Weil dieß jedoch durch den Versuch nicht ermittelt werden konnte, blieb die + E., welche die Kugel ein anderes Mal mit herunter brachte, gleichfalls stehen, um mit ihr den Verlust zu messen. Die Zahlen, welche sich ergaben, waren: 0,44 (11); 0,48 (15); 0,50 (23); 0,50 (22); 0,50 (23); 0,49 (79). Während dieser 2 St. 53' war also der Verlust der gewöhnliche, aber die Qualität der Luft-Elektrizität hatte auch in dieser Zeit nicht gewechselt, was zwar aus der Witterungs-Beschaffenheit zu vermuthen war, durch den Versuch indeß noch constatirt wurde.

von 10^h Abends bis Morgens nach 6^h mit den Tropfen in der Stube gestanden (ungeladen), und die ersten Messungen Morgens gaben doch nur den gewöhnlichen Verlust. Zwar zeigte sich nach 14' schon eine schwache Steigerung des Verlustes, sie stieg aber erst nach 4 Stunden bis beinahe aufs Dreifache. Offenbar treibt also Elektrizität die Tropfen auseinander.

Es wurde auch der Einfluss des Luftwechsels auf den Elektrizitäts-Verlust durch Herumtragen der Kugel untersucht und stets gefunden, dass der Verlust derselbe war, wie wenn die Kugel gestanden hätte, vorausgesetzt, dass sie dabei in einer Luft von derselben Beschaffenheit blieb. Nun auf einem Zimmer herumgetragen, wo die Luft sich mit etwas feuchteren aus der Küche gemengt hatte, war der Verlust um ein Geringes gröfser, würde aber gewiss auch gröfser gewesen seyn, wenn die Kugel gestanden hätte.

Auch scheint $+E$. einen schwächern Verlust zu erleiden, als $-E$., was wohl zu erklären ist, da die Luft-Elektrizität meist $+E$. ist.

Der neue Schellackring hat sich bis jetzt bewährt auch dadurch, dass er nach dem Feuchtwerden und Abwischen mit reiner Leinwand folgende Reihe Verluste gab während 3 Stunden: 0,53; 0,51; 0,50; 0,51; 0,52; 0,53; 0,55; 0,56; 0,56, wobei die Zwischenzeiten fast gleich waren. Es wird nur nöthig seyn, ihn zuweilen zu controliren und ihn durch einen neuen zu ersetzen, wenn er durch Behandeln mit Alkohol oder Erhitzen in der Lampe nicht mehr zu restauriren ist. Das Letztere hilft meistens vollkommen.

Diese Mittheilung über den Elektrizitäts-Verlust möge dadurch entschuldigt werden, dass die Resultate an sich manches Interessante darbieten; hauptsächlich aber durch den Hauptzweck, den beschriebenen Apparat als hinlänglich isolirend darzustellen, natürlich mit der Einschränkung, wenn er richtig behandelt wird. Denn das erscheint als nothwendig, den Schellack öfter mit reiner Leinwand abzuwischen, um ihn von Feuchtigkeit und Staub zu reini-

gen. Um aber dieses zu können, muß der Apparat gerade die Einrichtung haben, welche er besitzt; man muß die Kugel mit ihrem Träger leicht aus der Büchse herausnehmen können, um auch zum Fusse zu gelangen, der freilich in den obigen Messungen wenig störte, weil er immer von gelbem Schellack war, wie auch der Lack am Ueberträger und am Elektrometer. Man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, der letzte Verlust rührte bloß von der Luft her, wie auch der frühere, wo fast derselbe Mittelwerth sich herausstellte, nämlich 0,555, dahingegen zuletzt das Mittel 0,53 ist. Da dieser Verlust ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent beträgt bei einer Feuchtigkeit von 75 und diese durchschnittlich zwischen 50 und 100 schwankt; so würde eine etwaige Correction meiner Resultate, den Beobachtungen über Luft-Elektricität, wenn wir Feuchtigkeit und Elektricitäts-Verlust proportional setzen, zwischen $\frac{1}{166}$ und $\frac{1}{137}$ auf- und abgehen, eine GröÙe, welche aber gewiß innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegt, weshalb die Correction überflüssig erscheinen möchte.

b. Das Meßinstrument.

Das Meßinstrument ist das früher beschriebene, dessen Construction sich auch bei diesen Messungen, wie bei allen anderen, als vortrefflich bewährt hat. Es mußte indessen noch eine kleine Abänderung erleiden; das Streifchen ist jetzt ganz gerade und besitzt keinen Einschnitt mehr. Der Waagebalken, ebenfalls ganz gerade, hängt also über dem Streifchen.

Da das Biegen des Streifchens seine Bedenken hatte, indem die Stärke der Biegung nicht genau zu bestimmen war, für ein stärker gebogenes aber nicht dieselbe Berechnungstabelle gelten konnte, wie für ein schwächer gebogenes; da auch die Säulenbeobachtungen nach Tab. II. von Kohlrausch berechnet nicht recht unter einander stimmen wollten und zuletzt die schon früher bemerkte Abnormität ¹⁾ darin begründet seyn mußte, daß mein Streif-

1) Diese Annalen, Bd. 86, S. 539.

chen eine andere Biegung habe, wie bei Kohlrausch; da aber jedenfalls die dem Königl. meteorologischen Institut einzusendenden Resultate eine möglichst sichere Grundlage haben mußten, so erschien die Berechnung neuer Tabellen als eine Nothwendigkeit.

Zu dieser Berechnung standen drei Wege offen; der von Kohlrausch durch Torsionsmessungen, der von Quetelet durch Theilung desselben Quantums mittelst gut gearbeiteter Kugeln, und der noch von Keinem betretene durch Messung der Säulenspannung. Die Torsionsmessungen hatten mir zu abweichende Resultate geliefert, wovon der Grund sogleich mitgetheilt werden soll. Drei Kugeln, zwei mit gleichen, die dritte von halbem Durchmesser, von Reimann in Berlin unter meiner Aufsicht vortrefflich gearbeitet, habe ich dennoch wegen des fatalen Verlustes nicht angewandt. Der dritte Weg wurde voll Hoffnung betreten, aber ohne genügenden Erfolg. Im Winter ist dazu die Säulenspannung doch zu wenig constant, und bis zum Sommer konnte und wollte ich nicht warten. Die gehäuften und sorgfältigen Messungen der Säulenspannung führten indeß auf den Fehler, den das Elektrometer noch hatte. Es wurde bemerkt, und später noch oft, dafs bei kleinen Ausschlagswinkeln gar zu leicht der Waagebalken, in dem Ausschnitt hängend, mit den Rändern desselben in Berührung kommt. Dann tritt Elektrizität vom Waagebalken zum Streifchen über und der Winkel ist kleiner, als er der Ladung nach seyn müßte. Da nun bei Messungen, welche sehr häufig gemacht, also auch rasch vollzogen werden müssen, dieser Fehler oft vorkommen könnte (durch ganz langsames Verschieben des obern Zeigers wird er natürlich meist vermieden), so mußte die Einrichtung weichen. Zudem hoffte ich erst dann, wenn das Streifchen ganz gerade sey, allgemein gültige Tabellen aufstellen zu können, eine Hoffnung, welche sich, wie gleich gezeigt werden soll, nur in beschränktem Sinne verwirklicht hat. Was an Empfindlichkeit bei der neuen Einrichtung verloren ging, war gar nicht zu beachten, da es

leicht durch geringere Dicke des Glasfadens ersetzt werden konnte. Im vorigen Sommer gebrauchte ich einen Glasfaden von 27 Centimetern Länge, der von 64 Elementen der Zink - Kupfer - Säule einen Ausschlag von 44° bekam.

Mit der neuen Einrichtung wurden wieder Torsionsmessungen vorgenommen und der Erfolg überstieg alle Erwartung. Es mögen beispielsweise einige Zahlenreihen hier stehen. Das Instrument wurde mit einem beliebigen Quantum geladen und dann wurden immer mit derselben Ladung die Torsionen bei 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80 Grad gemessen.

Reduction.				Reduction.			
Winkel.	Torsionen.		auf 100 für 10.	Winkel.	Torsionen.		auf 100 für 10.
80	$8\frac{1}{3}$,	$8\frac{3}{5}$	1,96	80	$10\frac{1}{3}$,	$10\frac{1}{2}$	1,92
70	$17\frac{1}{2}$,	$17\frac{1}{4}$	4,06	70	23,	$21\frac{1}{3}$	4,12
60	$30\frac{1}{2}$,	$29\frac{1}{2}$	6,96	60	$38\frac{3}{5}$,	$35\frac{1}{2}$	6,91
50	49,	$47\frac{1}{2}$	11,31	50	63,	58	11,29
40	78,	75	17,75	40	97,	91	17,54
30	$130\frac{2}{3}$,	$127\frac{1}{3}$	29,93	30	$163\frac{1}{2}$,	156	29,80
20	$231\frac{2}{3}$,	$229\frac{1}{3}$	53,50	20	$268\frac{1}{2}$,	$280\frac{1}{2}$	53,08
10	431,		100.	10	536,		100.

Von diesen Reihen wurde die erste bei Tage, die andere bei Licht gemacht, unter Umständen also, die wohl eine Verschiedenheit im Ablesen kleiner Winkel herbeiführen konnten. Zwei andere Reihen, mit einem andern Instrumente gemacht, mögen noch hier Platz finden, da bei der zweiten das Streifchen ein anderes und zwar kürzeres und schmäleres war.

Reduction.			Reduction.		
Winkel.	Torsionen.		Winkel.	Torsionen.	
80	$4\frac{2}{5}$,	$4\frac{3}{5}$	80	5,	$5\frac{1}{3}$
70	11,	11	70	12,	$12\frac{3}{4}$
60	$18\frac{1}{3}$,	$18\frac{2}{3}$	60	$22\frac{1}{2}$,	$22\frac{1}{4}$
50	$29\frac{2}{5}$,	$29\frac{3}{5}$	50	$35\frac{1}{2}$,	35
40	$45\frac{2}{3}$,	$47\frac{1}{3}$	40	57,	$55\frac{2}{5}$
30	76,	76	30	$91\frac{3}{5}$,	$90\frac{1}{5}$
20	$130\frac{3}{5}$,	$129\frac{1}{2}$	20	$161\frac{1}{2}$,	153
10	$243\frac{1}{2}$,		10	$289\frac{3}{4}$,	
		100			100

So erfreulich auch die Uebereinstimmung der Reihen war, welche mit demselben Instrumente gemacht wurden, so forderte doch die Verschiedenheit der Reihen verschiedener Instrumente zur genauern Untersuchung auf. Diese ergab denn erst eine vollständige Kenntniß des Instruments. Durch viele Torsionsmessungen mit Variation der beiden Hauptkörper, des Streifchens und des Waagebalkens, in Hinsicht auf Dimension und Entfernung, ergab sich das Resultat, daß die Dimensionen für die Abstufung der Reihen fast gleichgültig, die Entfernungen hingegen viel wichtiger sind, und zwar ist unter diesen die Entfernung des Streifchens vom untern Theilkreise am wichtigsten, dann die des Streifchens vom Waagebalken; jedoch ist bei geringerer Entfernung des Streifchens vom Kreise die letztere weniger wichtig, als bei größerer, denn bei größerer Entfernung der beiden ersten Körper ergab sich folgende Reihe der Reductionszahlen: 1,83; 4,77; 8,39; 13,64; 21,40; 35,03; 58,20; 100. Man kann also allgemein gültige Tabellen nur für bestimmte Entfernungen entwerfen, und da wohl Niemand Lust hat, für eine Menge solcher möglichen Entfernungen Tabellen aufzustellen, so muß Jeder, der das Instrument benutzen will, sich bequemen, sich selbst seine Tabellen anzufertigen. Man könnte zwar bestimmte Entfernungen genau vorschreiben und für diese die Tabellen mittheilen; ich bin aber fest überzeugt, daß Jeder es vorziehen würde, sie sich selbst zu entwerfen, da die Vorversuche bei dieser Construction gar nicht mehr lästig sind und die Berechnung in ein Paar Stunden abgemacht ist. Für zwei Instrumente, welche gegenwärtig bei mir in Gebrauch sind, besitze ich auch verschiedene Tabellen, welche unter einander und von der des Hrn. Kohlrausch ziemlich abweichen. Die, welche der von Kohlrausch am nächsten kommt, hat bei 80° die Zahl 2068, wo Kohlrausch 1833 hat. Jedenfalls läßt das Verfahren der Aufstellung der Tabellen durch Torsionsmessungen sowohl in Rücksicht auf Bequemlichkeit, als auf Genauigkeit der Resultate jedes andere weit hinter sich zurück. Es versteht sich

sich, daß aber diese Messungen nicht bloß in der ange- deuteten Weise, sondern zur Controle auch noch einzeln von Station zu Station geschehen müssen. Auch dürfen die Quantitäten, mit denen gemessen wird, nicht gar zu groß seyn, damit die Torsion für 10° nicht gar zu hoch ausfalle, wobei die elastische Nachwirkung zu sehr stören würde. Ein etwas dicker Glasfaden ist besser, als ein sehr feiner, weil die Luftströmung und die elastische Nachwirkung weniger Einfluss auf ihn äußern. Hat man die Tabellen aufgestellt, so dienen namentlich Messungen der Säulenspannung zweckmäßig zur Controle derselben. Wenn diese Spannung Stunden lang ziemlich constant bleibt, zeigen die Messungen auch eine bedeutende Uebereinstimmung, vorausgesetzt, daß man eine gute Tabelle habe. Am 13. April vorigen Jahres z. B. ergaben sich nach einander folgende Werthe für die Spannung eines Elements, wobei die eingeklammerten Zahlen die Anzahl der Elemente bedeuten: 3,16 (128); 3,13 (144); 3,17 (160); 3,19 (176); 3,20 (192); 3,21 (208); 3,23 (224); 3,25 (240); 3,27 (256); 3,26 (240); 3,22 (224); 3,19 (208); 3,21 (192); 3,17 (176); 3,19 (160); 3,19 (144); 3,18 (128); 3,15 (112); 3,14 (96); 3,14 (80); 3,14 (64); 3,10 (48); 3,06 (32); 3,31 (16). Hier könnte man leicht auf den Gedanken gerathen, als ob die Werthe für die größeren Winkel in den Tabellen etwas zu hoch angesetzt wären; allein Tags vorher hatten sich folgende Zahlen ergeben: 2,92 (64); 2,91 (80); 2,98 (96); 2,96 (112); 3,00 (128); 2,97 (144); 3,01 (160); 2,95 (176); 2,95 (192); 3,01 (208); 2,99 (224); 3,03 (240); 3,09 (256); 3,06 (240); 3,04 (224); 3,01 (208); 3,00 (192); 3,01 (176); 3,06 (160); 3,04 (144); 3,05 (128); 3,01 (112); 3,06 (96); 2,91 (80); 2,99 (64); 3,12 (48); 3,12 (32); 3,00 (16). Der Ausschlagswinkel für 256 Elemente war 55° , der für 16 aber 3° .

Die Tabellen, nach welchen die hiesigen Beobachtungen über Lufterlektricität berechnet werden, gehen mit ziemlicher Zuverlässigkeit bis 88° und bis 2° . Zwar lassen sich

bis 85° und 5° die Torsionen noch mit guter Uebereinstimmung der Resultate messen; jedoch erschien es zweckmässig, für diese Extreme noch ein besonderes Verfahren anzuwenden. Es wurden zwei Elektrometer, die dicht neben einander standen, gleich nach einander mit demselben Quantum geladen, nämlich mit demselben Polstreifen der Säule. Dadurch war das Empfindlichkeits-Verhältniss beider Instrumente mittelst einer Reihe Messungen, deren Winkel in den bereits berechneten Tabellenkreis fielen, bekannt geworden, und zwar mit ziemlicher Genauigkeit, da aus vielen berechneten Werthen für ein Element die Mittel genommen wurden. Nun wurden grössere und kleinere Elementen-Zahlen genommen, die an dem empfindlicheren Instrumente Ausschläge bis 88° und an dem anderen unter 10° gaben. Dann wurde der Tabellenwerth des einen mit dem Empfindlichkeits-Quotienten multiplicirt oder durch diesen dividirt; das Product oder der Quotient musste für den gemessenen Winkel der Tabellenwerth des andern seyn. Aus mehreren Messungen wurde dann noch das Mittel genommen. Diese Methode wäre nicht ausführbar gewesen, hätte das Instrument nicht unter dem Gefässe fast ganz freien Raum.

Unter der Voraussetzung, dass Jemand die Aufstellung der Tabellen für sein Instrument selbst übernehme, gilt auch die früher ausgesprochene Behauptung ¹⁾, dass der Waagebalken durchaus gerade seyn müsse, nicht mehr, wenn die Winkel nur immer an derselben Hälfte desselben abgelesen werden, mit welchen die Torsionen zur Grundlage der Tabellen gemessen wurden. Dadurch fällt also die bedeutendste Schwierigkeit bei Anfertigung des Apparats weg. Freilich muss man dann auch dafür sorgen, dass der Waagebalken in seiner Richtung nicht bedeutend verändert wird, und zu diesem Zwecke ist es besser, ihn von Messing zu machen, weil der Messingdraht nicht in die Lampe kommt, also härter bleibt. Alle oben angegebenen

1) Diese Ann. Bd. 86, S. 530.

Messungen sind mit einem messingenen Waagebalken, der nicht ganz gerade ist, da er mit der einen Hälfte, wenn er umgedreht wird, einen etwa $\frac{1}{2}$ Grad verschiedenen Winkel angiebt.

Für die Theorie des Instruments hat mein Freund, Professor Roeber in Berlin, den mathematischen Ausdruck zu suchen die Güte gehabt. Seine Abhandlung, die auch im zweiten Jahresbericht des Königl. meteorolog. Instituts befindlich ist, folgt auf die gegenwärtige. Aus seiner Doppel-Formel ergeben sich zwei neue Interpolations-Methoden, deren Resultate unter einander und von den durch Kohlrausch's Verfahren erhaltenen wenig abweichen. Schon vor beinahe drei Jahren hat mir Roeber eine Formel geliefert, welche fast ganz mit der seitdem von dem Münchener Instrumente bekannt gemachten übereinstimmt.

2. Resultate.

Schönbein hat darauf aufmerksam gemacht, daß der Sauerstoff der Atmosphäre durch Licht und Elektrizität in den Ozonezustand übergehe, und die Wichtigkeit des Ozons für's organische Leben ist schon mehrfach anerkannt, namentlich sein Einfluß auf Krankheiten und auf die Zerstörung der Miasmen. Quetelet deutet auf die auffallende Abnahme der Luft-Elektrizität in den ersten sieben Monaten des Jahres 1849 hin und auf die gleichzeitige Erscheinung der Cholera in Belgien. Etwas Aehnliches zeigt der Januar 1853 und man liest von bösen Fiebern, die namentlich in der Schweiz grassiren. Die Elektrizität, deren Wichtigkeit für das ganze Naturleben in dem Grade mehr anerkannt wird, wie man sie mehr kennen lernt, wird auch als Luft-Elektrizität um so mehr Interesse gewinnen, je mehr man sich bemüht, Licht über dieses bisher dunkle Gebiet zu verbreiten. Der Verfasser würde es nicht wagen, mit den Resultaten einjähriger Beobachtungen hervorzutreten, wenn er nicht die Ueberzeugung hegte, daß wegen der Genauigkeit und Vollständigkeit seiner Beobachtungen

der eine Jahrgang an Werth mehrere Jahrgänge anderer aufwäge. Ferner hofft er auch, durch diese Veröffentlichung Andere aufzumuntern, mit ihm Hand in Hand nach demselben Ziele zu streben, sey es durch Vergleichung anderer Erscheinungen mit denen der Luft-Elektricität, oder durch Uebernahme ähnlicher Beobachtungen, wozu der Verfasser gern seine Hülfe anbietet. Er hält es für einen grossen Vorzug seines ganzen Apparats, dafs er sich überall anwenden läfst.

Ogleich die absoluten Gröfsen der Luft-Elektricität mit der Höhe zunehmen, so läfst sich dennoch recht wohl die Einrichtung treffen, dafs die an verschiedenen Orten erhaltenen Werthe unter einander vergleichbar sind; man mufs dann nur an allen Orten den Sammelapparat mit Berücksichtigung der Umstände genau auf dieselbe Weise construiren und beim Mefsinstrument eine constante Einheit zu Grunde legen. Das Letztere ist bei dem hier angewendeten Elektrometer schon deswegen nothwendig, damit man, sollte der Glasfaden zerstört werden, die späteren Zahlen mit den früheren vergleichen kann. Zwar könnte die Coulomb'sche Formel zu diesem Zwecke dienen; es wurde jedoch der Vorschlag von Kohlrausch, die Säulenspannung dazu zu benutzen, vorgezogen, weil das Verfahren practischer ist. Bei den nachfolgenden Zahlen ist also die Einheit die Spannung eines Elementes einer Zink-Kupfer-Säule. Behufs der Reduction verfährt man am besten in folgender Weise.

Man construirt sich eine Säule, wie sie früher ¹⁾ beschrieben worden. Nun mifst man einige Tage, ja Wochen hindurch die Spannung verschiedener Theile dieser Säule und dividirt das Quantum, welches die Tabelle für die jedesmaligen Ausschlagswinkel giebt, durch die Zahl der Elemente, so hat man also das Quantum für ein Element. Nachher nimmt man aus einigen hundert dieser Zahlen das Mittel und dividirt alle Zahlen der Tabelle durch dasselbe. Die Quotienten bilden die Tabelle für diesen Glasfaden. Mit-

1) Diese Ann. Bd. 86, S. 535.

telst dieser neuen Tabelle (die man noch mit den Differenzen der aufeinander folgenden Größen versieht, um für Bruchtheile eines Winkels schnell finden zu können, was man zu dem Quantum für die ganze Zahl des Winkels zu addiren hat) ist es also sehr bequem, die Beobachtungen zu berechnen.

Auf hiesiger Station wurde die Luft-Elektricität regelmäßig täglich drei Mal gemessen an den vom Königl. meteorolog. Institut festgesetzten Beobachtungsstunden, also Morgens 6 Uhr, Nachmittags 2 Uhr und Abends 10 Uhr; außerdem aber noch so oft, als es das Studium dieser Erscheinungen wünschenswerth machte und die Verhältnisse des Beobachters es zuließen. Jedes Mal wurden meist zwei Messungen gemacht; wenn diese aber mehr als 3° in den Ausschlagswinkeln differirten, wurde die Messung so lange wiederholt, bis wenigstens zwei Ausschlagswinkel innerhalb dieser Gränzen lagen. Nur bei $-E$, die meist bedeutende Ausschlagswinkel giebt und in die ganze Berechnung nicht mit aufgenommen wurde, blieb es öfter bei einer Messung, namentlich bei sehr bedeutendem Quantum, weil dann doch keine so große Verschiedenheit in den Winkeln zu erwarten stand. Wo mehr als zwei Messungen gemacht wurden, bildete das Mittel der zwei Winkel ¹⁾ von geringster Differenz die Größe, welche berechnet wurde. Im vorigen Jahre sind im Ganzen weit über 4000 Messungen der Art gemacht worden.

Zuerst mögen die Monatsmittel hier eine Stelle finden ²⁾.

- 1) Zwar hätte das Mittel der Quantitäten genommen werden sollen, aber der Fehler, welcher sich aus dieser Berechnung ergibt, liegt, wie schon Kohlrausch nachgewiesen hat, innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler.
- 2) Wenn man die Monatsmittel, welche Schübler in seiner Meteorologie S. 85 als Resultate zweijähriger Beobachtungen mittheilt, mit den hier gefundenen vergleicht, so sieht man, daß sie ihnen näher kommen, als die Brüsseler. Damit soll jedoch kein Tadel der Brüsseler Beobachtungen ausgesprochen seyn.

	Morgens.	Nachmittags.	Abends.	Mittel.
Januar	109,3	242,4	156,9	169,5
Februar	113,5	151,0	156,7	140,4
März	127,2	162,2	162,3	150,6
April	137,2	140,3	107,7	128,4
Mai	160,7	79,7	101,8	114,1
Juni	140,2	94,2	122,9	119,1
Juli	135,9	105,0	115,3	118,7
August	161,6	127,6	158,6	149,3
September	173,2	142,7	146,4	154,1
October	150,4	169,0	169,8	163,1
November	229,8	217,8	230,9	226,2
December	186,6	278,1	220,8	229,2
Mittel	152,3	159,2	154,2	155,2

Man sieht, das Minimum im Mai und das Maximum im December verhalten sich ungefähr wie 1 : 2, also ein weit kleineres Verhältniß, als es aus mehrjährigen Brüsseler Beobachtungen hervorgeht. Aber auch die Beobachtungen um 2 Uhr, welche am ersten mit den Brüsseler Beobachtungen verglichen werden können, da in Brüssel um 12 Uhr beobachtet wurde, liefern noch ein weit kleineres Verhältniß, beinahe das von 2 : 7. Am meisten Abweichung von den Brüsseler Mitteln bringen die Morgen-Mittel hervor. Das rührt daher, daß die Luft-Elektricität bald nach Sonnen-Aufgang bedeutend steigt und ihr Haupt-Tages-Maximum erhält. Ueberhaupt zeigt, wie im Ganzen, so auch im täglichen Gange, die Luft-Elektricität eine ziemliche Uebereinstimmung mit dem Gange des Barometers. Am auffallendsten ist das Sinken derselben mit SW, namentlich im Winter, wo sie bei SW im Durchschnitt nicht viel höher ist, als im Sommer. Eine genauere Nachweisung muß man im zweiten Jahresbericht des Königl. meteorolog. Instituts suchen. Quetelet hat übrigens den Beweis schon aus den Brüsseler Beobachtungen geliefert. Die übrigen Resultate sind im Ganzen folgende.

Die Luft ist fast immer elektrisch, meist $+$ elektrisch, nur bei Regen, namentlich im Anfang desselben, stark $-$ elek-

trisch. Auch bei Annäherung eines Gewitters zeigt sich die Luft, selbst wenn das Gewitter noch ziemlich fern ist, so daß die Wolken desselben noch lange nicht über der Beobachtungsstelle schweben, — elektrisch. Nur selten, namentlich bei starkem NO (2 Mal), zeigt sie sich bei ziemlich heiterm Wetter — elektrisch, sonst bei heiterm Wetter immer + elektrisch. Die Regentropfen sind beim Anfange eines Regens meist selbst elektrisch, und zwar — elektrisch wie die Luft. Bei stiller Luft ist die Spannung der Elektrizität der Atmosphäre weit weniger veränderlich, als bei starker Luftströmung; sie variirt am schnellsten, wenn sie aus dem Zustande mit dem einen Vorzeichen in den mit dem andern übergeht. Am 14. December Nachmittags 4 Uhr 20 Min. war bei ganz schwachem Regen die Spannung — 918,7. Sieben Minuten später war sie 0 und der Regen hatte ganz aufgehört. Nach 2 Min., wo wieder einige Regentropfen fielen, betrug sie + 41,5; abermals nach 2 Min. aber 281,4 und dabei fielen keine Tropfen mehr. Wieder nach 3 Min. betrug sie 547,5, und abermals nach 4 Min. sogar 831. Am 15. December 2 Uhr ging sie in ein paar Minuten von 66,5 bis — 447,1. Beispiele der Art kommen in allen Monaten vor, namentlich bei Regen und Gewitter.

Elektrizität der Wolken und Luft-Elektrizität stehen in der Beziehung zu einander, daß eine bedeutende Wolken- oder Gewitter-Elektrizität auch eine bedeutende Spannung der Luft-Elektrizität zur Begleitung hat, aber nicht umgekehrt. Die Luft-Elektrizität kann Stunden, ja Tage lang sehr bedeutend seyn ohne die geringste Spur eines Gewitters, wie es an nebligen Tagen namentlich bei NW. im Winter stets der Fall ist. Ein einziges Mal, am 16. November Nachmittags zwischen $4\frac{1}{2}$ und $5\frac{1}{2}$ Uhr, wo schon um 2 Uhr die Luft in hohem Grade — elektrisch war, löste sich ein sehr starker Nebel plötzlich in ein Gewitter auf, und es wurde durch die — E. angekündigt, da sonst bei starkem Nebel + E. sich zeigt.

Nur die freie, nicht mit irdischen Gegenständen in Be-

rührung gekommene Luft zeigt sich elektrisch, so daß man im Hause keine Spur mit dem beschriebenen Apparat wahrnimmt, wenn draussen eine starke Spannung herrscht. Diefs scheint gegen die oben mitgetheilte Erfahrung eines schwächern Verlustes der $+E$. zu sprechen; indess kann die $+E$. im Hause so gering seyn, daß sie der Apparat nicht anzuzeigen im Stande ist.

Bei einem Brande, dessen Rauchsäule fast genau in Bogenform sich nach der Beobachtungsstelle hinzog, stieg die Spannung von 149 in wenigen Minuten bis auf 383; dann sank sie wieder, als das Feuer nachliefs, so daß sie 17 Min. nach der ersten Spannung noch 250,7 betrug. Nach neuem Aufflackern des Feuers stieg sie noch ein paar Mal, sank dann wieder, bis sie nach $1\frac{1}{2}$ Stunden vom Ausbruche des Feuers an gerechnet, wo das Feuer längst gelöscht war, noch 120 betrug. Die Brandstelle war $\frac{1}{6}$ Meile von der Beobachtungsstelle entfernt. Man wird also in einer Stadt, der vielen rauchenden Schornsteine wegen, keine elektrischen Beobachtungen machen dürfen oder doch sehr auf der Hut seyn müssen. Die hiesige Beobachtungsstelle ist zwar von einigen Häusern umgeben, liegt aber vor der Stadt.

Eine mit der Höhe proportionale Zunahme der Luft-Elektricität konnte hier nicht aufgefunden werden; ihre Zunahme findet in geringerem Grade statt, als bei der Höhe. Das Gesetz dieser Zunahme konnte noch nicht ermittelt werden.

Die Extreme der beobachteten Quantitäten liegen zu Kreuznach viel weiter auseinander, als in den Brüsseler Beobachtungen. Das liegt zum Theil darin, daß zu Kreuznach öfter beobachtet wurde, zum Theil aber auch darin, daß die Einrichtung des zu Kreuznach angewendeten Meßinstruments eine genauere Messung der Extreme gestattet. Sehr kleine Mengen können mit derselben Genauigkeit gemessen werden, wie bedeutende Größen, da zu dieser Messung der Extreme, wenn das Verfahren mittelst der Aus-

schlagswinkel nicht ausreicht, das durch Torsion in Anwendung gebracht wird.

Um den täglichen Gang der Luft-Elektricität näher zu veranschaulichen, mögen hier noch einige Zahlen folgen; zuerst vom Februar, wo meist zweistündlich von Morgens 6 Uhr bis Abends 10 Uhr beobachtet wurde. Sie sind: 113,5; 139,1; 163,4; 158,5; 151,0; 173,8; 179,4; 167,3; 156,7. Vom 18. März sind sie, mit Einschaltung einer Beobachtung um 7 Uhr Ab.: 102,6; 167,5; 173,3; 212,2; 178,1; 159,0; 118,8; 173,3; 179,3; 102,6. Vom 2. Juni, wo vierstündlich beobachtet wurde: 221,0; 131,5; 102,6; 70,1; 120,8. Vom 9. Juli, vierstündlich und Abends 8: 183,8; 121,8; 106,0; 114,0; 141,7; 121,3. Wie schnell sie oft nach Sonnenaufgang steigt, davon noch ein paar Beispiele. Am 4. October wurden von 6 Uhr bis 6 Uhr 30 Min. folgende Werthe erhalten: 107,1; 161,8; 213,5; 293,2; 300,8. Um 6 Uhr 50 Min.: 276,8; 7 Uhr 12 Min.: 230,5; 7 Uhr 30 Min.: 211,7. Am 8. Octbr. 6 Uhr: 118,8; 6 Uhr 20 Min. gleich nach einander: 154,5; 156,3; 159,1; 6 Uhr 40 Min. zwei Mal: 131,6. Vom 9. Octbr. 6 Uhr: 216,3; 6 Uhr 30 Min. nach einander: 250,7; 267,8; 283,7; 7 Uhr 5 Min.: 217,8; 215,4. Vom 21. Octbr. 6 Uhr: 155,1; 7 Uhr 50 Min.: 265,6. Am 15. Novbr. 6 Uhr: 300,8; 7 Uhr 16 Min.: 595,4 (plötzlich starker Nebel, der zur Beobachtung veranlafste); 10 Uhr: 370,5 (noch starker Nebel); 12 Uhr: 0,0 (Nebel fast verschwunden). Auch noch einige Beispiele von ihrem Gange bei Sonnenuntergang. Am 18. Octbr. 2 Uhr: 281,4; 5 Uhr: 370,5; 7 Uhr: 336,9; 10 Uhr: 174,8. Am 21. Octbr. 2 Uhr: 220,0; 4 Uhr 30 Min.: 171,0; 5 Uhr nach einander: 211,7; 234,4; 254,9; 5 Uhr 6 Min. nach einander: 270,0; 276,8; 5 Uhr 11 Min.: 276,8; 10 Uhr: 261,3. Auch diese Zahlen stimmen im Ganzen mit dem, was Schübler über ihren täglichen Gang bemerkt. Selten tritt der tägliche Gang regelmäfsig hervor, am besten noch natürlich, wenn alle Lufterscheinungen viel Regelmäfsigkeit zeigen, also besonders bei heiterm Wetter, wo

selbst zuweilen die täglichen Barometerschwankungen deutlich hervortreten, wie dieß hier im Februar 1851 der Fall war, wo 40 Stunden lang stündlich beobachtet wurde und 34 Stunden lang dieselben ganz deutlich sich zeigten.

Zum Schlusse noch ein paar Worte über Entstehung der Luft-Elektricität. Peltier fils hat zuerst in einem Briefe an Quetelet, den dieser berühmte Naturforscher drucken liefs, die Ansicht ausgesprochen, welcher Dr. Lamont in Bd. 85, S. 500 ff. dieser Annalen beipflichtet, daß die Luft-Elektricität ursprünglich Erd-Elektricität sey und durch den Beobachter in das Elektrometer ströme, wenn man dasselbe auf einem erhöhten Punkte ladet; die Luft hat nach dieser Ansicht gar keine Elektricität. Die Gründe, welche Peltier aus den durch die Brüsseler Beobachtungen gewonnenen Zahlen entnimmt, fallen dadurch schon weg, daß Quetelet in späteren Mittheilungen, durch spätere Beobachtungen veranlaßt, diese Zahlen bedeutend geändert hat, und mit den von Schübler, in *München* und *Kreuznach* gewonnenen Resultaten stimmen diese Gründe noch weniger. Was nun das Einströmen der Elektricität durch den Beobachter in das Mefsinstrument oder die Sammelkugel betrifft, so ist dieß keine Thatsache, sondern nur Hypothese. Thatsache aber ist, daß, wenn von meiner Sammelkugel ein Draht isolirt zum Elektrometer geführt wird, dieser stets die entgegengesetzte Elektricität von derjenigen zeigt, welche die Kugel bei der gewöhnlichen Ladung herunter bringt. Daraus folgt also, daß die Kugel wirklich, wie Peltier père immer behauptet hat, durch Vertheilung und nicht durch Mittheilung geladen wird, daß also die Luft elektrisch ist. Wie wäre denn die Zunahme der Luft-Elektricität mit der Höhe zu erklären, wenn diese Elektricität eine von der Erde inducirte wäre? Dann müßte sie ja mit der Höhe abnehmen. Nebel vermehrt bekanntlich die Luft-Elektricität und kommt doch von unten; er müßte also die Erd-Elektricität mitnehmen und die Luft-Elektricität schwächen. Daß die Luft-Elektricität im Winter stärker ist, scheint mir bloß

aus der größeren Häufigkeit der Nebel hervorzugehen, wie sich denn aus der Menge der Nebel auch ganz gut die täglichen Schwankungen dieser Elektricität erklären lassen.

Auf dem Wege, den Peltier fils und Lamont eingeschlagen haben, verwickelt man sich, wie es scheint, nur in Widersprüche. Dagegen wird es zweckmäfsig seyn, die von Schönbein angeregten Studien über Ozon und die von Faraday bereits gewonnenen Ansichten über Diamagnetismus des Sauerstoffs weiter zu verfolgen, um auf diesem Gebiete weiter kommen zu können.

Es werden wohl noch lange Beobachtungen über diesen Gegenstand und viele neue Versuche erforderlich seyn, bevor die Gesetzmäfsigkeit der Erscheinungen vollständig hervortritt und namentlich die Ursache derselben sich genügend angeben läfst. Aber eben deshalb wäre es wünschenswerth, dafs die Zahl der Stationen, wo Beobachtungen der Art gemacht werden, sich vermehrte und dafs man sich zu gemeinsamem Streben vereinigte.

Kreuznach, Ende Januars 1853.

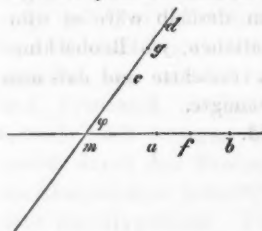
VII. *Zur Theorie des Dellmann'schen Elektrometers; von J. A. W. Roeber.*

Soll eine theoretische Formel für die Scalirung des Elektrometers gefunden werden, so müßten Waagebalken und Streifchen definirbare geometrische Körper seyn, für welche die von ihrer gegenseitigen Lage abhängige elektrische Vertheilung bekannt wäre. Beide Bedingungen sind nicht erfüllt. Kann man auch die Mittellinie der elektrischen Anziehung und Abstofsung im Streifchen und Waagebalken, wenn beide gerade sind, ohne beträchtliche Fehler als gerade Linien betrachten, so wird doch die Lage die-

ser Linien in beiden Körpern mit dem Winkel derselben eine Veränderung erleiden, welche nur dann vernachlässigt werden darf, wenn sowohl beim Streifen als beim Waagebalken die Querdimensionen gegen die Länge sehr klein sind. Zudem aber ist die elektrische Vertheilung nach der Länge, die sich ebenfalls mit dem Winkel ändert, gänzlich unbekannt. Um aber für die Bestimmung der Scale doch einen Anhalt zu gewinnen, wollen wir Streifen und Waagebalken als zwei gerade nach ihrer Länge elektrisirte Linien betrachten. Die Aufgabe, welche wir uns stellen, ist daher:

Das Drehungsmoment zweier geraden, jede für sich gleichförmig elektrisirten Linien zu finden, wenn die Drehungsaxe die auf beiden Linien senkrechte Gerade ist.

Es seyen ab und cd die Projectionen beider Linien auf



eine ihnen parallele Ebene, die kürzeste Entfernung derselben, nämlich das Stück der Drehungsaxe zwischen beiden, sey p , die Entfernung eines beliebigen Punktes der einen Linie, dessen Projection f sey, von der Drehungsaxe werde durch x , die ei-

nes beliebigen Punktes der andern Linie, dessen Projection in g falle, durch y bezeichnet, ferner sey Winkel $dmb = \varphi$. Setzen wir die Elektricitätsmenge in der Längeneinheit der Linie, deren Projection ab , gleich μ , die Intensitätsmenge in der Längeneinheit der anderen Linie gleich ν , und nehmen als Krafteinheit die elektrische Anziehung oder Abstossung zweier Elektricitätseinheiten in der Einheit der Entfernungen an, so wirkt das Element dx auf das Element dy mit der Kraft

$$\frac{\mu\nu \cdot dx \cdot dy}{r^2},$$

wo $r^2 = fg^2 + p^2$, oder

$$1) \quad r^2 = x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi + p^2.$$

Diese Kraft in eine auf der Ebene dmb senkrechte und eine der Ebene parallel wirkende Kraft zerlegt, giebt für letztere

$$\frac{\mu v \cdot dx \cdot dy}{r^2} \cdot \frac{fg}{r}.$$

Das Product dieser letzteren Kraft in das von m auf fg gefällte Perpendikel ist das Drehungsmoment, welches aus der Einwirkung von dx auf dy resultirt. Dieses Perpendikel ist der doppelte Inhalt des Dreiecks fmg dividirt durch fg , also

$$\frac{xy \sin \varphi}{fg}.$$

Die Wirkung von dx auf dy giebt daher das Drehungsmoment

$$\frac{\mu v xy \sin \varphi \cdot dx \cdot dy}{r^2},$$

und das gesuchte Drehungsmoment, welches aus der gegenseitigen Einwirkung der Linien, von welchen ab und cd die Projectionen sind, hervorgeht, ist

$$2) \quad \mu v \int_{mc}^{md} dy \int_{ma}^{mb} dx \cdot \frac{xy \sin \varphi}{r^2}.$$

Um zuerst in Bezug auf x zu integrieren giebt die Gleichung (1), y constant gesetzt,

$$x dx - y \cos \varphi \cdot dx = r dr;$$

$$x dx = y \cos \varphi \cdot dx + r dr;$$

$$dx = \frac{r dr}{x - y \cos \varphi}.$$

Nach x aufgelöst aber giebt sie zugleich

$$x - y \cos \varphi = \pm \sqrt{r^2 - p^2 - y^2 \sin^2 \varphi};$$

woraus folgt

$$x dx = \pm \frac{y \cos \varphi \cdot r dr}{\sqrt{r^2 - p^2 - y^2 \sin^2 \varphi}} + r dr.$$

Es ist daher

$$\begin{aligned}
\int \frac{xy \sin \varphi \cdot dx}{r^3} &= \pm \int \frac{y^2 \sin \varphi \cos \varphi \cdot r dr}{r^3 \sqrt{r^2 - p^2 - y^2 \sin^2 \varphi}} + \int \frac{y \sin \varphi dr}{r^2} \\
&= \pm \int \frac{y^2 \sin \varphi \cos \varphi}{p^2 + y^2 \sin^2 \varphi} \cdot \frac{d \frac{p^2 + y^2 \sin^2 \varphi}{r^2}}{2 \sqrt{1 - \frac{p^2 + y^2 \sin^2 \varphi}{r^2}}} + \int \frac{y \sin \varphi \cdot dr}{r^2} \\
&= \pm \frac{y^2 \sin \varphi \cdot \cos \varphi}{p^2 + y^2 \sin^2 \varphi} \cdot \sqrt{1 - \frac{p^2 + y^2 \sin^2 \varphi}{r^2}} - \frac{y \sin \varphi}{r} \\
&= \pm \frac{y^2 \sin \varphi \cos \varphi}{r(p^2 + y^2 \sin^2 \varphi)} \sqrt{r^2 - p^2 - y^2 \sin^2 \varphi} - \frac{y \sin \varphi}{r} \\
&= \frac{y^2 \sin \varphi \cos \varphi}{r(p^2 + y^2 \sin^2 \varphi)} (x - y \cos \varphi) - \frac{y \sin \varphi}{r} \\
&= \frac{y^2 \sin \varphi (x \cos \varphi - y) - p^2 y \sin \varphi}{r(p^2 + y^2 \sin^2 \varphi)}.
\end{aligned}$$

Nachdem in diesen Ausdruck für x die beiden Gränzwerte eingesetzt sind, ist derselbe noch in Bezug auf y zu integrieren.

Da

$$\frac{y^2 \sin \varphi}{p^2 + y^2 \sin^2 \varphi} = \frac{1}{\sin \varphi} - \frac{p^2}{\sin \varphi (p^2 + y^2 \sin^2 \varphi)},$$

so ist

$$\begin{aligned}
\int dy \frac{y^2 \sin \varphi (x \cos \varphi - y) - p^2 y \sin \varphi}{r(p^2 + y^2 \sin^2 \varphi)} &= \int \frac{(x \cos \varphi - y) dy}{r \sin \varphi} \\
&- \int \frac{p^2 (x \cos \varphi - y) + p^2 y \sin^2 \varphi}{r \sin \varphi (p^2 + y^2 \sin^2 \varphi)} dy = \int \frac{(x \cos \varphi - y) dy}{r \sin \varphi} \\
&- p^2 \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} \int \frac{(x - y \cos \varphi) dy}{r(p^2 + y^2 \sin^2 \varphi)}.
\end{aligned}$$

Die Differentiation der Gleichung (1), x constant gesetzt, giebt aber

$$(y - x \cos \varphi) dy = r dr,$$

wodurch

$$\int \frac{(x \cos \varphi - y) dy}{r \sin \varphi} = - \int \frac{dr}{\sin \varphi} = - \frac{r}{\sin \varphi},$$

also

$$\mu \nu \iint \frac{xy \sin \varphi \cdot dx \cdot dy}{r^3} = - \mu \nu \cdot \frac{r}{\sin \varphi} - \mu \nu p^2 \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} \int \frac{(x - y \cos \varphi) dy}{r(p^2 + y^2 \sin^2 \varphi)}.$$

Befinden sich beide Linien in einer Ebene, so ist $p=0$,

und der Ausdruck rechts vom Gleichheitszeichen reducirt sich auf das erste Glied

$$-\mu v \frac{r}{\sin \varphi}.$$

Das andere Glied, welches in Betracht kömmt, wenn beide Linien nicht in einer Ebene liegen, läßt sich nicht allgemein in endlicher Form darstellen. Da indess der Waagebalken vom Streifchen immer nur sehr wenig entfernt, also p sehr klein ist, so nimmt der Nenner $r(p^2 + y^2 \sin^2 \varphi)$ unter dem Integralzeichen mit wachsendem φ sehr schnell zu, so dafs das mit $p^2 \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi}$ multiplicirte Integral für nicht zu kleine Winkel gegen $-\frac{r}{\sin \varphi}$ wird vernachlässigt werden können. Für sehr kleine Winkel ist dagegen dieses Glied angenähert gleich

$$-\mu v p^2 \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} \int \frac{(x-y)dy}{p^2 r},$$

oder, da angenähert $r^2 = x^2 + y^2 - 2xy + p^2$, also $(y-x)dy = dr$, gleich

$$\mu v \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} \int dr = \mu v \frac{r \cos \varphi}{\sin \varphi},$$

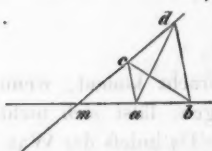
und beide Glieder geben zusammen

$$\mu v \left(-\frac{r}{\sin \varphi} + \frac{r \cos \varphi}{\sin \varphi} \right),$$

so dafs also das Drehungsmoment zweier sich nicht schneidenden Linien für $\varphi = 0$, da $\cos 0 = 1$, gleich Null ist, während es für sich schneidende Linien, wenn $\varphi = 0$, unendlich wird.

Es ergiebt sich hieraus, dafs das Drehungsmoment sich nicht schneidender Linien, wenn ihre Entfernung sehr klein ist, mit wachsendem φ von Null bis zu einem Maximum sehr rasch zunimmt, dann aber bis $\varphi = 90^\circ$ abnimmt, und für nicht zu kleine Winkel dem Drehungsmoment sich schneidender Linien, für welches der Ausdruck $-\mu v \frac{r}{\sin \varphi}$ genau ist, nahe gleich kommt.

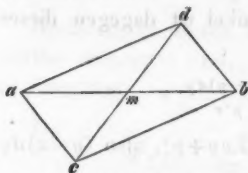
Um in $-\mu\nu \frac{r}{\sin\varphi}$ die Gränzwerthe für r in Bezug auf



x und y einzusetzen, bemerken wir, daß für die oberen Gränzen sich die Endpunkte von r in b und d , für die unteren Gränzen in a und c befinden, und erhalten daher

$$-\mu\nu \frac{(bd - ad) - (bc - ac)}{\sin\varphi} = \mu\nu \frac{ad + bc - bd - ac}{\sin\varphi}$$

Das Drehungsmoment ist also proportional dem Ueberschuß der Diagonalen des durch die beiden Linien bestimmten Vierecks über die beiden ergänzenden Seiten, und umgekehrt proportional dem Sinus des Winkels.



Halbiren sich beide Linien, wie es bei dem Elektrometer der Fall ist, so ist $ad = bc$ und $bd = ac$, also das Drehungsmoment

$$3) \mu\nu \frac{2(ad - bd)}{\sin\varphi}$$

mithin, da μ und ν , oder die elektrischen Ladungen, als constant vorausgesetzt werden, proportional

$$4) \frac{ad - bd}{\sin\varphi}.$$

Um hieraus eine für practische Berechnungen geeignete Formel zu erhalten, verwandeln wir diesen Ausdruck in

$$\begin{aligned} \frac{ad - bd}{\sin\varphi} &= \frac{ad^2 - bd^2}{(ad + bd)\sin\varphi} = \frac{2(ma \cdot md + mb \cdot md)\cos\varphi}{(ad + bd)\sin\varphi} \\ &= \frac{4mb \cdot md \cdot \cos\varphi}{(ad + bd)\sin\varphi}. \end{aligned}$$

Wenn also Streifen und Waagebalken als sich schneidende gerade, gleichförmig elektrisirte Linien angesehen werden können, so ist das Drehungsmoment proportional

$$5) \frac{\cotg\varphi}{ad + bd},$$

und dieser Ausdruck wird auch dem Drehungsmoment nicht sich schneidender Linien, wenn ihre Entfernung sehr klein ist, für nicht zu kleine Winkel angenähert proportional seyn.

seyn. Da aber in diesem letzteren Falle das Drehungsmoment nach Erreichung des Maximums weniger schnell abnimmt, als bei sich schneidenden Linien, so liegt es nahe, den mit wachsendem φ abnehmenden Factor $\frac{1}{ad+bd}$ wegzulassen. Vernachlässigen wir diesen Factor überhaupt, da er sich nur wenig ändert, so haben wir für beide Fälle den angenäherten einfachen Ausdruck

$$6) \cotg \varphi.$$

Aus dem vollständigen Werth (3) des Drehungsmoments zweier sich schneidenden Linien folgt, daß der Waagebalken, um den größten Effect zu erhalten, nicht kleiner als das Streifchen seyn darf. Setzen wir daher $ma = md = mb = 1$, so ist $bd = 2 \sin \frac{\varphi}{2}$, und $ad = 2 \cos \frac{\varphi}{2}$, also

$$\begin{aligned} \frac{\cotg \varphi}{ad+bd} &= \frac{\cotg \varphi}{2 \left(\cos \frac{\varphi}{2} + \sin \frac{\varphi}{2} \right)} = \frac{\cos \frac{\varphi}{2} - \sin \frac{\varphi}{2}}{2 \sin \varphi} \\ &= \frac{\sin 45^\circ \cdot \cotg \varphi}{2 \cos \left(45^\circ - \frac{\varphi}{2} \right)} = \frac{\sin \left(45^\circ - \frac{\varphi}{2} \right)}{2 \sin 45^\circ \sin \varphi}. \end{aligned}$$

Das Drehungsmoment ist also für sich schneidende Linien genau, und für sich nicht schneidende Linien angenähert proportional:

$$(7) \frac{\cotg \varphi}{\cos \left(45^\circ - \frac{\varphi}{2} \right)}, \text{ oder } \frac{\sin \left(45^\circ - \frac{\varphi}{2} \right)}{\sin \varphi}.$$

Vergleichen wir die Ergebnisse der beiden Formeln (6) und (7) mit den von 10° zu 10° beobachteten Torsionen, so erhalten wir

φ	$\log. \cotg \varphi$	log. der beobachteten Torsion	$\log \frac{\cotg \varphi}{\cos \left(45^\circ - \frac{\varphi}{2}\right)}$	proportionaler Werth von $\cotg \varphi$	beobachtete Torsion	proportionaler Werth von $\frac{\cotg \varphi}{\cos \left(45^\circ - \frac{\varphi}{2}\right)}$
10°	0,75368	2	0,86943	100	100	100
20	0,43893	1,69888	0,52557	48,45	49,99	45,30
30	0,23856	1,48416	0,30103	30,54	30,49	27,01
40	0,07619	1,26458	0,11891	21,01	18,39	17,76
50	0,92381-1	1,06819	0,95082 - 1	14,80	11,70	12,06
60	0,76144-1	0,83569	0,77650 - 1	10,18	6,80	8,07
70	0,56107-1	0,62531	0,56772 - 1	6,42	4,22	4,99
80	0,24632-1	0,27646	0,24798 - 1	3,11	1,89	2,39
90	- ∞	- ∞	- ∞	0	0	0

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werthen ist, wenn man die Schwierigkeit bedenkt, dem Waagebalken eine genaue Form zu geben, wenigstens hinreichend, um beide Formeln als zweckmäßige Interpolationsformeln zwischen den Winkeln 10° und 90° anzusehen, obgleich sie uns freilich noch nicht zu dem Schlusse zu berechtigen scheint, daß die Voraussetzung der gleichförmigen von dem Winkel unabhängigen Vertheilung der Elektricität richtig sey.

Um bequem die Torsion t für einen Winkel φ zwischen den Winkeln φ_1 und φ_2 , deren respective Torsionen t_1 und t_2 seyen, zu berechnen, setze man, wenn man die Formel $\cotg \varphi$ anwenden will,

$\log t_1 = \log a_1 + \log \cotg \varphi_1$; $\log t_2 = \log a_2 + \log \cotg \varphi_2$,
und berechne t nach der Formel

$$\log t = \log a_1 + \frac{\varphi - \varphi_1}{\varphi_2 - \varphi_1} (\log a_2 - \log a_1) + \log \cotg \varphi$$

indem man in gleicher Weise verfährt, wenn man die Formel $\frac{\cotg \varphi}{\cos \left(45^\circ - \frac{\varphi}{2}\right)}$ vorzieht.

Wählen wir, um die Genauigkeit der Interpolation zu prüfen, einen Winkel zwischen den beiden Winkeln 50° und 60°, für welche die berechneten Werthe verhältnißmäßig am meisten von einander und von den beobachteten

Werthen abweichen, so erhalten wir für 56° bei Anwendung der ersten Formel

$$\log a_{50} = \log t_{50} - \log \cotg 50^\circ = 1,14438;$$

$$\log a_{60} = \log t_{60} - \log \cotg 60^\circ = 1,07425;$$

$$\log a_{60} - \log a_{50} = -0,07013;$$

also

$$\log t_{56} = 1,14438 - 0,6 \cdot 0,07013 + \log \cotg 56^\circ = 0,93129;$$

mithin

$$t_{56} = 8,537;$$

und durch eine gleiche Rechnung bei Anwendung der zweiten Formel

$$t_{56} = 8,527;$$

also so nahe übereinstimmende Werthe, daß die Fehler derselben die Fehler der Beobachtung nicht überschreiten werden.

VIII. *Chemisch mineralogische Mittheilungen;* *von E. E. Schmid.*¹⁾

Ueber die basaltischen Gesteine der Rhön.

Die Zahl der chemischen Untersuchungen basaltischer Gesteine ist bereits so groß, daß ihre Vermehrung kaum einen der Mühe werthen Erfolg erwarten läßt, wenn man sie nicht von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus unternimmt. Einen solchen gewährt aber sicher die Vergleichung der Bestandtheile und Gemengtheile von Gesteinen, die zu einem Eruptionssysteme gehören, wie dem der *Rhön*, eines Gebirgszugs, welcher trotz seiner Ausdehnung, Höhe und sonstigen Bedeutung, namentlich als Wasserscheide zwischen Nord- und Westdeutschland, die Aufmerksamkeit der Naturforscher noch wenig auf sich gezogen hat. Geben

¹⁾ Diese Ann. Bd. 84, S. 495.

nun auch die gegenwärtig mitgetheilten Analysen noch keinen vollständigen Ueberblick, so bieten sie doch schon sehr wesentliche Eigenthümlichkeiten.

Das Material der Untersuchung habe ich selbst gesammelt. Die Methode der Untersuchung ist die folgende. Eine Probe des fein gepulverten Gesteins wurde zur Bestimmung der Kieselsäure mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, eine zweite zur Bestimmung der Basen mit Fluorwasserstoffsäure —, dabei wurde das Pulver in Wasser suspendirt und darein aus einer Bleiretorte mit Platinschnabel Fluorwasserstoffsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Eine dritte Probe wurde mit Salzsäure von gewöhnlicher Concentration, hierauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron anhaltend digerirt, um diejenigen Gemengtheile für sich zu erhalten, die man die zeolithischen zu nennen pflegt. Eine vierte Probe diente zur Bestimmung des hydratischen Wassers; sie wurde auf einer Unterlage von Platinblech in einer Glasröhre unter einem durch Schwefelsäure ausgetrockneten Luftstrom bis zum Glühen erhitzt, und das dabei ausgetriebene Wasser in einer Chlorcalciumröhre zurückgehalten. Der Wassergehalt ist jedoch bei diesen Versuchen vielleicht deshalb etwas zu groß ausgefallen, weil den Pulvern eine wenigstens sehr geringe Menge des Papiers beigemischt geblieben seyn kann, in welches das Gestein beim ersten Zerschlagen in grobe Brocken eingehüllt werden mußte. Das zu diesem Zwecke angewandte Papier war allerdings ein sehr gut geleimtes hartes, und die Brocken waren sorgfältig unter der Lupe, von anhängendem Papier befreit. Alle Proben wurden vor der Wägung im Aspirator einem trocknen Luftstrome von 105° ausgesetzt. Die Einzelheiten der Untersuchung waren die bei Alkali-Thonerde-Silicaten üblichen; sie verstehen sich aus den im Folgenden mitgetheilten, unmittelbaren Untersuchungsergebnissen wohl von selbst, und ich habe nur noch nöthig anzuführen, daß der Mangangehalt seiner Geringfügigkeit wegen vernachlässigt werden konnte, — die als Educte erhaltenen

Proben von Eisenoxyd enthielten davon sehr wenig, und ebenso hinterliess der kohlensaure Kalk beim Auflösen in sehr verdünnter, kalter Salpetersäure nur wenig braune Flecken — und dafs im etwaigen Titanoxydgehalt als für die hier schwebenden Fragen bedeutungslos unbeachtet blieb. Geben alle Analysen einen Ueberschufs, so rührt dies zum Theil davon her, dafs das Eisen ganz als Eisenoxyd in die procentischen Berechnungen eingeführt worden ist, während es im Gesteine wenigstens theilweise als Oxydul enthalten war, zum andern Theile davon, dafs der Abzug für den Aschengehalt der Filter nur zu 0,3 Proc. angenommen worden ist, während aus Versehen eine andere Papiersorte mit eingemengt wurde, die 0,46 Proc. Asche hinterliess. Den Berechnungen sind die im »Nachtrag zu dem Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose« aufgeführten Aequivalentgewichte zu Grunde gelegt.

I. Phonolith.

Phonolith tritt bekanntlich am nordwestlichen Rande der Rhön in den grosartigsten und eigenthümlichsten Formen hervor. Der dachförmige, steil abfallende Rücken der Milzeburg erhebt sich, eine weithin sichtbare Marke, mehr als 1000' über das angränzende Sandsteinplateau. An der Steinwand streben die Säulen des parallelepipedisch abgeordneten Gesteins senkrecht auf, bis zu einer Höhe von 90'. Die meisten rhönischen Phonolithe zeigen eine schiefrige Absonderung, weshalb sie von dem ersten Beobachter, J. K. W. Voigt¹⁾ als *Hornsteinschiefer* bezeichnet wurden. Sehr vollkommen schiefrig ist der Phonolith des Ebersbergs und zugleich so homogen, dafs er sich vorzugsweise zu einer Untersuchung eignet, bei der doch nur kleine Quantitäten in Arbeit genommen werden können.

Der Ebersberg ist ein äufserst regelmässiger Kegel, dessen Spitze von den Ruinen einer Burg gekrönt wird; seine Höhe vom Fusse bei Poppenhausen aus gemessen,

1) Mineralogische Beschreibung des Hochstifts Fulda. 1783.

beträgt 800' ¹⁾); nur der obere Theil besteht aus Phonolith, am untern Abhang streicht bunter Sandstein in regelmässiger Schichtung aus. Die untersuchte war von einem der Blöcke losgeschlagen, die den Raum um die Ruine bedecken. Sie war frei von allen krystallinischen Einschlüssen; selbst unter der Lupe erkannte ich keine Feldspathe darin, die den übrigen rhönischen Basalten so gewöhnlich eingesprengt sind, und namentlich dem der Milzeburg, der Steinwand und des Teufelsteins ein porphyrartiges Aussehen geben. Ihre Dichte betrug 2,504. Der Bruch ist uneben-splitterig. Frische Bruchflächen sind lichtbläulich-grau, — schimmernd; das Pulver ist graulich-weiß, nach dem Glühen hat es einen röthlichen Schein.

Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, gaben:
 15^{gr},933 davon 1^{gr},160 Kieselsäure.

Nach der Aufschliessung durch Fluorwasserstoffsäure wurden aus:

25 ^{gr} ,768 erhalten	0 ^{gr} ,594 Thonerde,
	0 ,132 Eisenoxyd,
	0 ,078 Kohlensaure Kalkerde,
	0 ,047 Phosphorsaure Talkerde,
	0 ,554 Kalium- und Natrumchlorid,
	0 ,270 Kaliumplatinchlorid.

Bis zum Glühen erhitzt entwickelten:

2^{gr},146 0^{gr},032 Wasser.

1) Die Meereshöhe der Spitze des Ebersberges ist 1993', die von Poppenhausen 1211'. Diese Zahlen sind entlehnt aus Schneider »Höhenbestimmungen der Rhön, des Vogelsgebirges und ihrer Umgebungen, 1847.« Ich habe zwar während der Pfingsttage des Jahres 1852 an allen Hauptpunkten der Rhön Barometerbeobachtungen gemacht, die ich auf gleichzeitige in Jena beziehen konnte; berufe mich jedoch bei allen noch folgenden Angaben auf denselben Gewährsmann. Das Resultat meiner eigenen Beobachtungen ist kein anderes, als das der Thüringerwald eine sehr bedeutungsvolle Witterscheide ist, besonders während der Herrschaft des Aequatorialstroms, dessen Wassergehalt mich auf der hohen Rhön überdies sehr nahe berührte. In Kalten-Nordheim erhielt ich aus drei Beobachtungen am 9. und 10. Juli die berechneten Höhen um 100 und 150' verschieden.

Danach ist die:

Zusammensetzung des Phonoliths vom Ebersberg

	Procente.	Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	60,02	31,164
Thonerde	21,46	10,026
Eisenoxyd	4,73	1,417
Kalkerde	1,58	0,440
Talkerde	0,61	0,240
Kali	1,88	0,320
Natron	8,86	2,275
Wasser	1,49	1,296
	100,63.	

Und versucht man daraus eine Formel abzuleiten, so erhält man das:

Verhältnifs des Sauerstoffs

	der Kieselsäure,	der Basen R_2O_3 ,	der Basen RO.
<i>a</i> {	31,164	: 11,443	: 3,275
	7,92	: 3	: 0,86
<i>b</i> {	31,164	: 10,026	: 4,219
	9,33	: 3	: 1,26

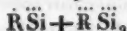
a) wenn man das Eisen als Oxyd,

b) wenn man es als Oxydul annimmt.

Man hat also nur nöthig, das Eisen zum Theil als Oxyd, zum Theil als Oxydul in Rechnung zu ziehen, um mit vollkommener Schärfe das Verhältnifs zu erhalten:

$$9 : 3 : 1.$$

Läßt man vorläufig den Wassergehalt außer Acht, und faßt die übrigen Bestandtheile zu einem Ganzen zusammen, so wird man auf die dem Oligoklas zugehörige Formel



geführt. Dieses Resultat ist allerdings nicht neu. Es ist bereits von Abich ¹⁾ aus dem Mittel von sechs Analysen Struve's, C. Gmelin's, Meyer's und Reichenbacher's abgeleitet worden. »Bei dem Phonolith, als Gan-

1) Ueber die Natur und den Zusammenhang der vulkanischen Bildungen. 1841, S. 36.

zes betrachtet —, sagt Abich —, verhält sich der Sauerstoff der Basen, zu dem der Kieselerde wie 1:2, und der der Alkalien zur Thonerde, wie 1:3. Die einfachste Formel wäre also $\text{R}\ddot{\text{S}}\text{i} + \text{R}\ddot{\text{S}}\text{i}_2$, wenn ein Theil des vorhandenen Eisens als Magneteisen betrachtet, und aus der Kieselverbindung eliminiert wird.« Allein aus dem vorliegenden Falle springt dasselbe Resultat viel unmittelbarer und bestimmter heraus.

Obleich ich nun der Bemerkung Abich's vollkommen beistimme, »dafs auf alle diese und ähnliche Formeln und Vergleiche nur insofern einiger Werth zu legen ist, als durch dieselben das Constante gewisser, diese Bildungen charakterisirender einfacher Grundverhältnisse kürzer und schneller hervortritt, als es auf beschreibenden Wege der Fall seyn würde«; so schien es mir bei der scheinbaren Homogenität des untersuchten Gesteins dennoch der Mühe werth, die weitere Untersuchung vergleichend mit Oligoklas von Ytterby vorzunehmen, den ich aus der Böhmerischen Mineralienhandlung in Berlin bezogen hatte.

Grobe Splitter wurden in concentrirte Salzsäure gelegt. Der Phonolith blätterte sich schiefrig auf und überkleidete sich bald mit einer Kieselgallerte, während sich die Flüssigkeit gelb färbte; der Oligoklas blieb unverändert, nur schien er mir etwas durchsichtiger zu werden. Nach drei Wochen war der Phonolith so sehr erweicht, dafs man ihn leicht zwischen den Fingern zerdrücken konnte; der Oligoklas zeigte keine merkliche Auflockerung.

Als das feine Pulver drei Wochen lang mit concentrirter Salzsäure bei einer 50° selten übersteigenden, in der Regel sehr viel niedrigeren Temperatur digerirt worden war, hatten sich die Basen in beträchtlicher Menge zugleich mit wenig Kieselsäure aufgelöst. Der ungelöste Rückstand enthielt lösliche Kieselsäure, welche durch zweimalige Digestion mit kohlensaurem Natron aufgelöst wurde.

2 ^{sr} ,022 Phonolith gaben:	2 ^{sr} ,038 Oligoklas gaben:
0 ^{sr} ,224	0,067 Kieselsäure
0,078	0,022 Thonerde
0,039	0,022 Eisenoxyd
0,022	0,017 Kohlensäure Kalkerde
0,015	0,016 Phosphorsaure Talkerde
0,051	0,012 Kalium- u. Natriumchlorid
0,0275	0,039 Kaliumplatinchlorid.

Der durch Salzsäure zersetzte Theil

besteht also: aus:	des Phonoliths		des Oligoklas	
	in Proc.	Sauerst.	in Proc.	Sauerst.
Kieselsäure	11,03	5,722	3,29	1,708
Thonerde	3,86	1,804	1,08	0,505
Eisenoxyd	1,92	0,575		
Kalkerde	0,61	0,173	0,42	0,119
Talkerde	0,27	0,106	0,29	0,112
Kali	0,26	0,045	0,37	0,063
Natron	0,12	0,287	0,00	0,000
Wasser	1,49	1,296	0,00	0,000
	19,07.		5,16.	

Der Betrag des durch Salzsäure zersetzten Anthells ist allerdings beim Phonolith und Oligoklas sehr verschieden; seine Zusammensetzung hingegen abgesehen vom Wassergehalte stimmt bei beiden nahe überein.

Es ist nämlich das

Verhältniß des Sauerstoffgehaltes

	der Kieselsäure,	der Basen R_2O_3 ,	der Basen RO.	
bei dem durch Salz-	a {	5,722	2,379	0,611
säure zersetzten		7,21	3	0,77
Theil des Pho-	b {	5,722	1,804	0,995
noliths,		9,51	3	1,65
des		1,708	0,504	0,294
Oligoklasen		10,14	3	1,55

Wobei unter *a*, das Eisen als Oxyd, unter *b* als Oxydul berechnet worden ist; im Oligoklas ist der Eisengehalt so

unbedeutend, dafs er in der Rechnung ganz vernachlässigt werden durfte.

In beiden Fällen kommt man also dem Verhältnisse

$$9 : 3 : 1$$

und damit der Oligoklasformel wieder sehr nahe. In Bezug auf den Phonolith fallen alle Abweichungen schon unter der Voraussetzung hinweg, dafs sich das Eisen im Zustande theilweise des Oxyds, theilweise des Oxyduls befinde; man hat gar nicht einmal nöthig, die Einmischung von Magnet-eisenstein anzunehmen.

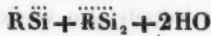
Die Resultate, trotz ihrer Uebereinstimmung, müssen jedoch sehr verschieden gedeutet werden. Der Oligoklas wird von Säuren und Alkalien *in der Wärme* beträchtlich angegriffen; daher giebt der Versuch einen Ueberschufs an Kieselsäure, da das kohlen-saure Natron zuletzt einwirkte und nicht nur die ihrer Basen beraubte Kieselsäure auflöste, sondern zugleich durch neuen Angriff auf den noch unzersetzten Theil Kieselsäure aufnahm; daher finden sich in der salzsauren Lösung die starken Basen RO verhältnismäfsig reichlicher, als die schwachen Basen R_2O_3 . Der Phonolith besteht aus einem Gemenge eines durch Salzsäure leicht, und eines durch Salzsäure schwer zersetz-baren Silicates. Die Richtigkeit dieser Annahme, schon durch den wenn auch geringen Wassergehalt gestützt, wird durch einen zweiten Versuch bewährt, bei dem ich Salzsäure kürzere Zeit — nur eine Woche lang — aber bei höherer Temperatur — zwischen 50 und 80° — einwirken liefs. Ich erhielt:

Kieselsäure	10,07 Proc.
Thonerde	4,29 "
Eisenoxyd	2,10 "
Kalkerde	0,81 "
Talkerde	0,46 "

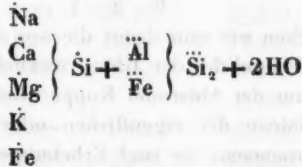
zwar im Einzelnen etwas weniger Kieselsäure, etwas mehr Basen, aber doch im Allgemeinen dieselben Zahlen.

Der durch Salzsäure zersetzte Theil des Phonoliths steht jedenfalls dem Harmotom sehr nahe, nur ist sein Wasser-

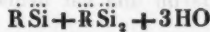
gehalt geringer; seine Zusammensetzung entspricht der Formel



oder



Am einfachsten ist offenbar die Annahme, dieser Antheil bestehe aus zersetztem Natron-Kalk-Harmotom



und angegriffenem Oligoklas. Denn der durch Salzsäure nicht zersetzte Theil hat, wie sich nun von selbst versteht, ebenfalls die Zusammensetzung des Oligoklases, und es liegt kein Grund vor, ihn für etwas Anderes, d. h. für ein Gemenge zu halten. Zieht man den zersetzten Theil vom Ganzen ab, so erhält man:

durch Salzsäure nicht zersetzten Theil des Phonoliths vom Ebersberg.

	Procente.	Sauerstoff.
Kieselsäure	48,99	25,442
Thonerde	17,60	8,222
Eisenoxyd	2,81	0,842
Kalkerde	0,97	0,267
Talkerde	0,34	0,134
Kali	1,62	0,275
Natron	7,74	1,988
	80,56.	

In ihm ist das:

Verhältnifs des Sauerstoffgehaltes

	der Kieselsäure,		der Basen R_2O_3 ,		der Basen RO .
a	{ 25,442		9,064		2,664
	{ 8,42	:	3	:	0,88
b	{ 25,442		8,222		3,226
	{ 9,28	:	3	:	1,18

a) wenn man das Eisen als Oxyd,

b) wenn man es als Oxydul berechnet.

Für ein mittleres Verhältniß also wieder:

9 : 3 : 1.

Vergleichen wir nun damit die von C. Gmelin ¹⁾ untersuchten Phonolithe der Rhön, nämlich die vom Pferdekopf und von der Abtsroder Kuppe. Beide Punkte hängen mit dem Plateau der eigentlichen oder hohen Rhön unmittelbar zusammen; sie sind Erhebungen am Rande. Der Fuß des Pferdekopfs berührt Poppenhausen, erhebt sich aber darüber mehr als 1600'; die Abtsroder Kuppe liegt östlich nicht weit davon und hat beinahe dieselbe Höhe.

Zusammensetzung des Phonoliths

	vom Pferdekopf.	von Abtsrode.
Kieselsäure	61,879	61,999 ²⁾
Thonerde	18,493	17,747
Eisenoxyd	3,824	3,806
Manganoxyd	0,512	0,774
Kalkerde	1,231	0,029
Natron	6,720	6,182
Kali	3,678	8,275
Wasser	1,342	0,666
	<u>97,679</u>	<u>99,478</u>

Der Phonolith	enthält	durch Salzsäure
vom	Zerlegbares	Unzerlegbares
Pferdekopf	18,59	81,41
Abtsrode	15,84	84,16

Soweit und als Ganzes genommen zeigt also der Phonolith des Pferdekopfs, der Abtsroder Kuppe und des Ebersbergs keine erhebliche Differenz. Allein die Zusammensetzung der durch Salzsäure getrennten Gemengtheile ist wesentlich verschieden.

1) Diese Ann. Bd. XIV, S. 357.

2) Die Titansäure, 0,098 Proc., ist hier mit eingerechnet.

Durch Salzsäure zersetzter Theil des Phonoliths

	vom Pferdekopf		von Abtsrode	
	Procente	Sauerstoff	Procente ¹⁾	Sauerstoff
Kieselsäure	44,543	23,13	38,574	20,03
Thonerde	22,140	10,35	24,320	11,37
Eisenoxyd	6,747	2,02	11,346	3,40
Manganoxyd	0,527		2,194	
Kalkerde	2,828	0,82	1,802	0,51
Natron	11,380	3,68	12,656	3,25
Kali	3,064	0,52	3,079	0,52
Wasser	7,222	6,42	4,209	3,74.

Verhältniß des Sauerstoffgehaltes

		der Kie- selsäure.	der Basen R ₂ O ₃ .	der Basen R O.	des VWassers.
Pferdekopf	a {	23,13	12,37	5,02	6,42
		5,61	: 3	: 1,22	: 1,56
	b {	23,13	10,35	6,37	6,42
		6,70	: 3	: 1,85	: 1,86
Abtsrode	a {	20,03	14,77	4,28	3,74
		4,06	: 3	: 0,87	: 0,76
	b {	20,03	11,37	6,55	3,74
		5,27	: 3	: 1,73	: 0,90

Durch Salzsäure nicht zersetzter Theil des Phonoliths

	vom Pferdekopf		von Abtsrode	
	Procente.	Sauerstoff.	Procente.	Sauerstoff.
Kieselsäure	65,838	34,19	66,291	34,42
Thonerde	17,865	8,35	16,510	7,72
Eisenoxyd	3,157	0,95	2,388	0,73
Manganoxyd	0,509		0,896	
Kalkerde	0,345	0,99	Spur	
Natron	5,655	1,45	4,960	1,27
Kali	3,818	0,65	9,249	1,57

1) Dazu kommen noch Titansäure 0,620 Proc. und organische Substanz 0,405 Proc.

Verhältniß des Sauerstoffgehaltes

		der Kieselsäure	der Basen \ddot{R}	der Basen \dot{R}
Phonolith des Pferdekopfs	a {	34,19	9,30	3,09
		11,03	3	0,99
	b {	34,19	8,35	3,51
		12,08	3	1,26
Phonolith von Abtsrode	a {	34,42	8,45	3,84
		12,22	3	1,36
	b {	34,42	7,72	4,34
		13,38	3	1,69

a) das Eisen als Oxyd; b) dasselbe als Oxydul berechnet.

C. Gmelin zieht aus seinen Untersuchungen den Schlufs, *dafs der durch Salzsäure zersetzbare Antheil Mesotyp, der nicht zersetzbare Feldspath sey.* Ich hielt für nicht überflüssig, diese Annahme in der Weise zu prüfen, dafs ich die Sauerstoffgehalte und ihr Verhältniß berechnete. Die Resultate finden sich in den oben mitgetheilten Tabellen.

Im Mesotyp verhält sich bekanntlich zu einander der Sauerstoff

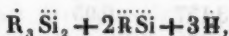
der Kieselsäure, der Basen \ddot{R} , der Basen \dot{R} , des Wassers,
wie 6 : 3 : 1 : 2

davon entfernen sich die Verhältnisse des Zeoliths im Phonolith schon insofern, als der Sauerstoffgehalt der Basen \dot{R} und des Wassers einander sehr nahe gleich sind.

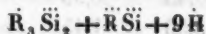
Für den Phonolithischen Zeolith des Pferdekopf ergibt sich als Mittel aus a) und b) das Verhältniß:

$$12 : 6 : 3 : 3$$

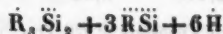
oder die Formel:



eine Formel, welche zwischen denen des *Glottaliths*



und des *Brevicits*

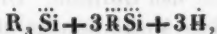


steht.

Der zersetzbare Antheil des Phonoliths von Abtsrode führt auf einen dem *Thomsonit* nahe verwandten Typus. Das Sauerstoffverhältniß entspricht ziemlich genau den Zahlen:

$$4 : 3 : 1 : 1$$

oder der Formel:

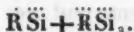


welche sich von derjenigen des *Thomsonits* nur durch einen um 4 Aequivalente geringeren Wassergehalt unterscheidet.

Der durch Salzsäure nicht zersetzte Antheil des Phonolith sowohl des Pferdekopfs, als auch von Abtsrode zeigt sehr bestimmt das Sauerstoffverhältniß:

$$12 : 3 : 1$$

oder die Formel des *Albits*



II. Basalt.

Die meisten rhönischen Basalte sind einander so ähnlich, daß ich sie für diese erste Untersuchungsreihe zunächst nach einem geographischen Grundsatz auswählte. Der *Baier*, der *Ellnbogen*, das *Steinerne Haus* und der *Kreutzberg* liegen ziemlich gleichweit von einander entfernt in nord-südlicher Richtung.

Der *Baier* ist der höchste unter den nördlichen Vorbergen der hohen Rhön; er erhebt sich als ein isolirter Kegel zu einer Meereshöhe von 2264', etwa 1300' über dem Spiegel der seinen östlichen Fuß im weiten Bogen umfließenden Fulda. Basalt steht nur an der Kuppe an, am untern Abhange bunter Sandstein, nach Süden auch Mergel und Muschelkalk.

Der *Ellnbogen* liegt zwischen Hilders und Reichenhausen, mitten auf dem durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Meile breiten, und über 4 Meilen langen Plateau der hohen Rhön; er steigt zwar flach an, bildet aber doch mit einer Meereshöhe von 2534' einen die ganze Nordhälfte des Plateaus beherrschenden Knoten.

Das *Steinerne Haus* ist ein mit kurzen Basaltsäulen dicht und hoch überschütteter Abhang des Plateaus der hohen Rhön gegen Ostheim und Melrichstadt; wo man diesen Schutt abgeräumt hat, steht säulenförmig abgesonderter Basalt an; die Säulen neigen sich unter einem Winkel von etwa 45° gegen den Horizont. Die Höhe des Steinernen Hauses über dem Meere beträgt etwa 2000'.

Der *Kreutzberg*, wegen seiner hervortretenden Lage, der prächtigen Buchenwälder an seinen Abhängen, der weiten und reichen Aussicht von seinem Gipfel und wegen des Klosters ein vielbesuchter Ort, bildet das südliche Ende der Rhön. Seine Meereshöhe wird verschieden angegeben zwischen 2835 und 2976'. Auch seine unteren Abhänge werden von Muschelkalk und bunten Sandstein eingenommen. Der Basalt auf der Höhe des Kreutzberges zeigt, wie der des Ellnbogens und des Baiers eine regellose Zerklüftung.

Um nun wenigstens die verschiedenen Absonderungsweisen vollständig vertreten zu sehen, fügte ich noch einen der schiefrigen Basalte hinzu, die im Nord-Westen der Rhön nicht selten sind, so am Wacktkuppel, und zwischen der Eube und dem Pferdekopf. Das untersuchte Stück ist von einer ausgezeichnet eben- und dünnstiefrigen Basaltmasse genommen, welche als weithin, namentlich von der Eube aus, sichtbare Kuppe über den flachen und sanften östlichen Abhang des Pferdekopfs hervorragt.

Alle untersuchten Basalte sind schwarzgrau, schimmernd.

I. *Der Basalt des Kreutzbergs* hat einen muschlig-unebenen bis splittrigen Bruch. Seine Dichte ist 3,127. Ausser kleinen und sparsam vertheilten Olivinparthien sind krystallinische Einschlüsse nicht bemerkbar.

II. *Der Basalt von der Felskuppe am Pferdekopf* zeichnet sich durch seine dunkle Farbe aus, und durch das Vorkommen von Blasenräumen, die mit einem weissen krystallinischen Silicat ausgekleidet sind; diese sind jedoch weder häufig, noch groß. Der Bruch ist uneben-muschelig; die Dichte 2,861.

III. *Der Basalt vom Steinernen Hause* hat dasselbe Aussehen wie der vom Kreutzberg. Seine Dichte ist 3,042.

IV. *Der Basalt vom Baier* unterscheidet sich von dem des Kreutzbergs und des Steinernen Hauses durch unebeneren Bruch und gröfsern Olivingehalt. Seine Dichte ist 2,958.

V. *Der Basalt vom Ellnbogen* zeigt eine Annäherung zum Knotigen; die Knoten sind von äufserst dünnen Lagen eines blauen Silicates eingehüllt. Deutlicher ist diese Structur am Basalt der Sachsenburg bei Dermbach, der Altmark bei Reichenhausen u. A. Die auf dem Gipfel des Ellnbogens frei liegenden Blöcke waren stark verwittert, und dem reichlich eingestreuten Olivin der untersuchten Probe selbst fehlte das frische Aussehen. Die Dichte dieses Basaltes war 3,029.

Zur Untersuchung wurden möglichst homogene Stücke genommen. Die römischen Ziffern entsprechen den Fundorten nach der vorstehenden Aufzählung. In der Spalte links sind die in Untersuchung genommenen Mengen, in der Spalte rechts die daraus erhaltenen Educte angegeben.

	I.		II.		III.		IV.		V.	
Wasser	1,782	0,000	2,334	0,039	1,190	0,010	1,060	0,018	1,7135	0,037
Kieselsäure	0,676	0,248		0,690		0,560	2,516	0,992		0,730
Thonerde	2,511	0,360	2,647	0,355	1,600	0,222	3,288	0,371	2,3415	0,277
Eisenoxyd		0,560		0,437		0,260		0,572		0,448
Kohlens. Kalkerde		0,699		0,677		0,299		0,939		0,454
Phosphorsaure Talkerde		0,634		0,660		0,323		1,032		0,604
Kalium- u. Natriumchlorid		0,216		0,173		0,126		0,225		0,192
Kaliumplatinchlorid		0,100		0,181		0,114		0,070		0,109

Daraus ergeben sich die folgenden Zahlen für die:

Zusammensetzung des Basaltes im Ganzen.

	Kreutzberg.		Felskuppe am Pferde- kopf.		Steinernes Haus.		Baier.		Ellnbogen.	
	Proc.	Sauer- stoff.	Proc.	Sauer- stoff.	Proc.	Sauer- stoff.	Proc.	Sauer- stoff.	Proc.	Sauer- stoff.
Wasser	0,00	0,00	1,67	1,48	0,84	0,75	1,70	1,50	2,16	1,92
Kiesel- säure	36,68	19,05	43,11	22,38	47,06	24,43	39,42	20,47	42,50	21,61
Thonerde	14,34	6,70	13,41	6,27	13,87	6,48	11,25	5,26	11,84	5,53
Eisenoxyd	22,30	6,68	16,51	4,95	16,25	4,87	17,37	5,21	19,13	5,73
Kalkerde	15,59	4,43	14,33	4,07	10,49	2,98	16,08	4,57	10,88	3,09
Talkerde	9,18	3,61	9,05	3,56	7,33	2,89	11,14	4,39	9,37	3,69
Kali	0,77	0,13	1,38	0,23	1,38	0,23	0,41	0,07	1,84	0,31
Natron	3,93	1,05	2,31	0,59	3,02	0,78	3,29	0,84	2,82	0,72
Summe	102,79		101,77		100,24		100,66		100,54	

Die Verschiedenartigkeit der rhönischen Basalte, deren petrographischer Charakter so geringfügige Unterschiede darbietet, ist damit bereits erwiesen.

Von Salzsäure werden alle Basalte der Rhön stärker angegriffen, als die Phonolithe. Als grobe Brocken davon in Salzsäure eingetaucht wurden, färbte sich die Flüssigkeit bald dunkelgelbbraun; Kieselgallerte überzog nicht bloß die Oberfläche der Brocken, sondern setzte sich auch reichlich zu Boden. Nach einer Dauer des Versuchs von zwei Monaten zeigten sich am wenigsten angegriffen die Basalte vom Großen Rabenstein und Ellnbogen, von Simmershausen, vom Alten Schloß Stellberg und Gangolfsberg; sie waren jedoch alle so weit aufgelockert, daß sich die Ecken und Kanten leicht abbrechen ließen. Stärker angegriffen war der Basalt vom Kreutzberg — er war bis tief einwärts gebleicht —, noch stärker der von der Altmark — er war zugleich sehr mürbe geworden. — In den Basalten des Calvarienbergs und der Kühlkuppe bei Poppenhausen trat nach der Einwirkung der Salzsäure die *Hornblende* deutlicher hervor. Ein nicht angegriffener, krystallinischer, dunkelgefärbter Gemengtheil wurde auch in dem Basalte von der Felskuppe am Pferdekopf und vom Steinernen Hause sichtbar. Am meisten entfärbt hatte sich die Grundmasse des hornblendereichen Basaltes vom Wacktküppel. Koh-

lensäure entwickelte sich sehr deutlich aus den Basalten von der Kühlkuppe und Eube, von Simmershausen: minder deutlich aus denen vom Marienhof und Großen Rabenstein, eben noch bemerkbar aus denen vom Ellnbogen und Marienhof.

Die oben bezeichneten fünf Basalte wurden gepülvert und mit concentrirter Salzsäure digerirt. Bei den Versuchen I. bis V. hatte die Digestion bei einer auf 50 bis 80° steigenden Temperatur acht Tage lang gedauert, bei den Versuchen Ia. und IIIa. war die Einwirkung länger — 3 Wochen —, dagegen die Temperatur niedriger — höchstens 50°, gewöhnlich sehr viel niedriger. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle mitgetheilt. In der obersten Horizontalspalte sind die zur Untersuchung verwandten Mengen angegeben, in den folgenden die daraus erhaltenen Educte.

	I.	Ia.	II.	III.	IIIa.	IV.	V.
Kieselsäure	2,433	1,714	2,580	3,301	1,976	2,321	2,854
Thonerde	0,654	0,485	0,632	0,512	0,414	0,547	0,656
Eisenoxyd	0,171	0,503	0,188	0,236	0,463	0,150	0,177
Kohlens. Kalkerde	0,512	0,402	0,401	0,529	0,211	0,215	0,306
Phosphors. Talkerde	0,489	0,259	0,404	0,404	0,267	0,267	0,324
Kalium- u. Natriumchlorid	0,609	0,289	0,376	0,569	0,230	0,433	0,464
Kaliumplatinchlorid	0,203	0,055	0,167	0,113	0,045	0,102	0,124
		0,0415			0,045		

Daraus ergiebt sich die folgende Zusammensetzung:

Durch Salzsäure zersetzter Theil des Basaltes.

	I. Kreutzberg.		I a. Kreutzberg.		II. Felskuppe am Pferdekopf.		III. Steinernes Haus.		III a. Steinernes Haus.		IV. Baier.		V. Ellnbogen.	
	Pro- cent.	Sauer- stoff.	Pro- cent.	Sauer- stoff.	Pro- cent.	Sauer- stoff.	Pro- cent.	Sauer- stoff.	Pro- cent.	Sauer- stoff.	Pro- cent.	Sauer- stoff.	Pro- cent.	Sauer- stoff.
Wasser	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,48	0,84	0,75	0,84	0,75	1,70	1,50	2,16	1,92
Kieselsäure	26,88	13,96	28,29	14,69	24,50	12,75	15,51	8,05	20,95	10,88	23,56	12,23	23,37	12,13
Thonerde	7,03	3,29	{ 29,40		7,29	3,42	7,15	3,34	{ 23,43		6,46	3,02	6,19	2,89
Eisenoxyd	21,04	6,31			15,60	4,67	16,03	4,80			9,26	2,78	10,72	3,21
Kalkerde	11,28	3,20	8,48	2,41	8,72	2,48	6,87	1,95	5,99	1,70	6,45	1,83	6,37	1,81
Talkerde	9,09	3,58	6,13	2,41	5,29	2,08	6,26	2,46	4,23	1,67	6,78	2,67	5,91	2,33
Kali	4,56	1,11	0,47	0,08	3,65	0,82	3,95	0,82	0,35	0,06	2,37	0,59	1,80	0,40
Natron	{		1,31	0,34	{		{		0,92	0,24	{		{	
Summe	79,88		74,08		66,72		56,61		56,71		56,58		56,52	

Bei niedrigerer Temperatur hat also die Salzsäure weniger von den basischen Bestandtheilen aufgenommen, aber mehr Kieselsäure in freien Zustand versetzt, als bei höherer. Indefs stimmen beide Versuche noch nahe genug überein. Der Rückstand, welcher nach der Digestion mit Salzsäure und kohlensaurem Natron übrig blieb, wurde von Salzsäure wieder stark angegriffen.

Unter I. bis V. ist der Alkaligehalt nur aus den Chloriden derselben in der Meinung berechnet, die Alkalien würden sich im zersetzbaren Antheil nach demselben Verhältnisse neben einander vorfinden wie im Ganzen. Leider ist diese Meinung zufolge des Versuchs Ia. irrig, wenn sie auch durch den Versuch IIIa. gestützt wird. Indessen auf die endlichen Berechnungen kann sie, bei der verhältnißmäßigen Geringfügigkeit des Alkaligehalts keinen wesentlich modificirenden Einfluss ausüben.

Zieht man den zersetzten Theil vom Ganzen ab, so bleibt der nicht zersetzte; dies ist in der folgenden Tabelle so geschehen, daß die unter sich vergleichbaren Versuche I. bis V. zu Grunde gelegt wurden. Nur bei III. ist der Kieselsäuregehalt nach IIIa. genommen, da ich die bedeutende Differenz zwischen beiden Versuchen aus einem Fehler bei III. ableite. Ich vermute, daß die Digestion mit einem nicht hinreichenden Ueberschufs von kohlensaurem Natron geschah. Bei der Berechnung des Sauerstoffverhältnisses der Basen und Kieselsäure ist dasselbe Verfahren eingeschlagen worden.

Durch Salzsäure nicht zersetzter Theil des Basaltes.

	Kreutzberg		Felskuppe am Pferde- kopf.		Steinernes Haus.		Baier.		Ellnbogen.	
	Proc.	Sauerst.	Proc.	Sauerst.	Proc.	Sauerst.	Proc.	Sauerst.	Proc.	Sauerst.
Kieselsäure	9,80	5,09	18,61	9,63	26,11	13,55	15,86	8,24	19,13	9,48
Thonerde	7,31	3,41	6,12	2,85	6,72	3,14	4,79	2,24	5,65	2,64
Eisenoxyd	1,26	0,37	0,91	0,28	0,22	0,07	8,11	2,43	8,41	2,52
Kalkerde	4,31	1,23	5,61	1,59	3,62	1,03	9,63	2,74	4,51	1,28
Talkerde	0,09	0,03	3,76	2,08	1,07	0,43	4,36	1,72	3,46	1,36
Alkalien	0,14	0,03	0,04	0,01	0,45	0,09	1,33	0,32	2,86	0,64
	22,91		35,05		38,19		44,08		44,02	

Die Verschiedenartigkeit der untersuchten Basalte zeigt sich in diesen Spaltungserscheinungen um Vieles entschiedener und zugleich klarer, als in der Gesamtzusammensetzung.

Schon das Gewichtsverhältniß der Spaltungsproducte stellt sich sehr verschieden heraus; es schwankt innerhalb der weiten Gränzen

$$4 : 1 \text{ und } 1 : 1.$$

Das für den Basalt des Kreutzbergs gültige, sehr abweichende Verhältniß von 4:1 veranlaßte mich vorzüglich zu einer Wiederholung des Versuchs unter etwas veränderten Nebenumständen; allein — wie bereits erwähnt — das Resultat fiel nicht wesentlich anders aus. Basalte, wie die vom Kreutzberg und vom Steinernen Hause, deren Aussehen sehr ähnlich ist, oder solche, deren Gesamtzusammensetzung nahe übereinstimmt, wie die von der Felskuppe am Pferdekopf und vom Ellnbogen, bieten ein sehr verschiedenes Verhältniß; und wiederum Basalte von ungleichem Aussehen, wie die vom Ellnbogen und vom Baier, bieten dasselbe Verhältniß.

Aber auch die Zusammensetzung der Spaltungsproducte giebt ein wichtiges Unterscheidungsmoment; sie ist für die durch Salzsäure zersetzten Theile unter sich, und ebenso für die dadurch nicht zersetzten wesentlich verschieden. Um auf dem sichersten Wege zu einer einfachen Vorstellung von dieser Zusammensetzung zu gelangen, sind in den folgenden Tabellen die Sauerstoffgehalte zusammengestellt, und ihr Verhältniß bezogen auf den Sauerstoffgehalt der Basen $R_2O_3 = 3$; a) gilt für die Annahme, das Eisen sey als Oxyd, b) dasselbe sey als Oxydul vorhanden. Die Aufgabe bleibt jedoch immer eine mathematisch unbestimmte.

Durch Salzsäure zersetzter Theil des Basaltes.

		Sauerstoffgehalt				
		des Olivins.	der Basen RO.	der Basen R ₂ O ₃ .	aller Basen.	der Kieselsäure.
I. Kreuzberg.	a	2,358	4,31 1,35	9,60 3	13,91 4,35	10,38 3,24
	b		8,51 7,75	3,29 3	11,80 10,75	10,38 9,47
II. Felskuppe am Pferdekopf.	a	2,208	3,30 1,22	8,09 3	11,39 4,22	10,67 3,96
	b		6,42 5,63	3,42 3	9,84 8,63	10,67 9,36
III. Steinernes Haus.	a	2,246	2,77 1,02	8,14 3	10,91 4,02	8,42 3,10
	b		5,97 5,06	3,34 3	9,31 8,06	8,42 7,56
IV. Baier.	a	2,267	2,42 1,25	5,80 3	8,22 4,25	9,56 4,94
	b		3,27 3,25	3,02 3	6,27 6,25	9,56 9,50
V. Ellnbogen.	a	2,233	2,21 1,09	6,10 3	8,31 4,09	9,80 4,82
	b		4,05 4,24	2,89 3	6,94 7,24	9,80 10,17

Durch Salzsäure nicht zersetzter Theil des Basaltes.

		Sauerstoffgehalt			der Kieselsäure.
		der Basen RO.	der Basen R_2O_3 .	aller Basen.	
I. Kreuzberg	a	1,29 1	3,78 3	5,07 4	5,09 4,04
	b	1,53 1,35	3,41 3	4,94 4,35	5,09 4,48

		Sauerstoffgehalt		
		der Basen R O.	der Basen R ₂ O ₃ .	der Kiesel- säure.
II. Felskuppe am Pferdekopf.	a	3,68 3,62	3,13 3	6,81 6,62
	b	3,88 4,08	2,85 3	6,73 7,08
III. Steinernes Haus.	a	1,55 1,45	3,21 3	4,76 4,45
	b	1,59 1,52	3,14 3	4,73 4,52
IV. Baier.	a	4,78 3,07	4,67 3	9,45 6,07
	b	6,40 8,57	2,24 3	8,64 11,57
V. Ellabogen.	a	3,20 1,90	5,16 3	8,44 4,90
	b	4,96 5,64	2,62 3	7,58 8,64

Am misflichsten steht es um die Beurtheilung des zersetzten Theils. Olivin ist der einzige Gemengtheil, den man mineralogisch erkennen kann; in der Tabelle ist der Talkerdegehalt vollständig dem Olivin zugetheilt worden, dem aber jedenfalls auch noch ein Theil des Eisenoxyduls angehört. Magneteisen ist ein sehr wahrscheinlicher Gemengtheil; je beträchtlicher die Dichte des Basalt, desto mehr ist von ihm zu vermuthen; der Basalt vom Kreutzberg wird also voraussichtlich am meisten enthalten. Der Rest besteht aus einem zeolithischen, d. h. leicht zersetzbaren Mineral, er kann aber ebenso gut aus mehreren gemengt seyn. Da sich dieß so wenig feststellen läßt, so glaubte ich den Wassergehalt einstweilen ganz bei Seite liegen lassen zu dürfen. Für die Zusammensetzung dieses Restes ergibt sich nun von:

I. Mit Ausscheidung des Eisens als Magneteisen bis auf einen kleinen Rest Oxyd, das Verhältniß

$$3 : 3 : 9;$$

als Mittelzahl aus a und b :

$$9 : 6 : 12,$$

oder wenn man den gröfseren Theil des Eisens ausscheidet:

$$3 : 3 : 6;$$

aus b) allein

$$4 : 3 : 9,$$

oder wenn man den kleinern Theil des Eisens als Magneteisen ausscheidet:

$$3 : 3 : 9.$$

II. Als Mittelzahl aus a und b :

$$34 : 30 : 66,$$

oder wenn man vom Eisen noch etwas mehr als Oxyd berechnet:

$$3 : 3 : 6.$$

III. Als Mittelzahl aus a und b :

$$3 : 3 : 5.$$

Läfst man jedoch etwa zwei Dritttheile des Eisens als Magneteisen vorhanden seyn, so erhält man genau:

$$3 : 3 : 6.$$

IV. Aus a)

$$1 : 3 : 5,$$

aus b) mit Ausscheidung von wenig Magneteisen:

$$3 : 3 : 9;$$

diesem Verhältnisse kommt auch die Mittelzahl nahe, nämlich

$$3 : 4 : 10.$$

V. Aus a)

$$1 : 3 : 5,$$

aus b)

$$4 : 3 : 9,$$

als Mittel

$$5 : 6 : 15,$$

nahe genug entsprechend dem Verhältniß:

$$3 : 3 : 9.$$

Der durch Salzsäure zersetzte Theil der untersuchten Basalte besteht also nur aus Drittel- und Halbsilicaten. Dahin gehören viele Zeolithe, zu den Drittelsilicaten namentlich Thomsonit — $\text{R}_3\text{Si} + \text{R}\text{Si} + 7\text{H}$ —, zu den Halb-

silicaten namentlich Skolezit und Natrolith, wenn man ihre Formeln so gestaltet, daß die Basen \ddot{R} und \ddot{R} in gleichem Maasse mit Kieselsäure gesättigt sind, d. h. wenn man anstatt $\ddot{R}\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si} + n\ddot{H}$ schreibt $\ddot{R}_2\ddot{Si} + \ddot{R}_2\ddot{Si}_3 + 2n\ddot{H}$.

Man wird aber auch bei der Geringfügigkeit des Wassergehalts erinnert an die wasserleeren Mineralien Vesuvian, Wernerit, Epidot, Nephelin, auch Anorthit und Labrador, welche alle von erhitzter Salzsäure angegriffen werden.

Für den nicht zersetzten Theil, den man als ein Gemenge von Labrador und Augit anzusehen pflegt, werden die Verhältnisse erhalten:

- I. $1 : 3 : 4;$
- II. Aus *b*) $4 : 3 : 10;$
- III. $1 : 3 : 12;$
- IV. Als Mittel aus *a* und *b*:
 $6 : 3 : 9;$

V. Ebenfalls als Mittel:

$$4 : 3 : 8,$$

oder wohl auch

$$4 : 3 : 9.$$

Die Verhältnisse für den durch Salzsäure nicht zersetzten Theil der Basalte schwanken zwischen Drittel-Silicaten und neutralen.

Zum Schlusse fasse ich die Resultate noch einmal kurz zusammen.

Verhältniß zwischen dem durch Salzsäure zersetzten Theil (a), und dem nicht zersetzten (b).

	a.	b.
Basalt des Kreutzbergs	4	1
Basalt der Felskuppe am Pferdekopf	2	1
Basalt vom Steinernen Hause	3	2
Basalt vom Baier	5	4
Basalt vom Ellnbogen	5	4

Gemengtheile des durch Salzsäure		
zersetzten Theils.	nicht zersetzten Theils.	
Magneteisen (viel) Olivin $\ddot{R}_3\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si}$ od. $3\ddot{R}_2\ddot{Si}$ $+ \ddot{R}_2\ddot{Si}_3$	$\ddot{R}_3\ddot{Si} + 3\ddot{R}\ddot{Si}$	Basalt des Kreutz- bergs.
Olivin $\ddot{R}_3\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si}$	$[\ddot{R}_{12}\ddot{Si}_7 + 3\ddot{R}\ddot{Si}] =$ $(\ddot{R}_3\ddot{Si} + 3\ddot{R}\ddot{Si}) + 3(\ddot{R}_2\ddot{Si}_3)$	Basalt der Felskuppe am Pferdekopf
Magneteisen Olivin $\ddot{R}_3\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si}$	$\ddot{R}\ddot{Si} + \ddot{R}_2\ddot{Si}_3$	Basalt des Steiner- nen Hauses.
Magneteisen (wenig) Olivin $3\ddot{R}_2\ddot{Si} + \ddot{R}_2\ddot{Si}_3$	$[\ddot{R}_6\ddot{Si}_2 + \ddot{R}\ddot{Si}] =$ $(\ddot{R}_3\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si}) + (\ddot{R}_2\ddot{Si}_3)$	Basalt vom Baier.
Olivin $3\ddot{R}_2\ddot{Si} + \ddot{R}_2\ddot{Si}_3$	$[\ddot{R}_4\ddot{Si}_2 + \ddot{R}\ddot{Si}] =$ $(\ddot{R}\ddot{Si} + \ddot{R}_2\ddot{Si}_3) + (\ddot{R}_2\ddot{Si}_3)$	Basalt vom Elln- bogen.

Dafs $\ddot{R}_3\ddot{Si}$ das Schema der Zusammensetzung des Olivins, $\ddot{R}_2\ddot{Si}_2$ dasjenige des Augits, $\ddot{R}_3\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si}$ des Vesuvians, $\ddot{R}_3\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si} + 7\ddot{H}$ des Thomsonits, $\ddot{R}_3\ddot{Si} + 3\ddot{R}\ddot{Si}$ des Anorthits, $\ddot{R}\ddot{Si} + \ddot{R}_2\ddot{Si}_3$ des Labradors und $\ddot{R}\ddot{Si} + \ddot{R}_2\ddot{Si}_3$ des Albits ist, bedarf nicht der Erinnerung. Und dafs in den letzten Angaben die Behauptung liege, die eben genannten Mineralien seyen Gemengtheile der untersuchten Basalte, dagegen mich ausdrücklich zu verwahren, habe ich wohl nicht nöthig. Durch Combination lassen sich noch andere Möglichkeiten aufstellen.

IX. *Ueber die Verbindungen des Schwefelantimons mit Antimonoxyd; von Heinrich Rose.*

Es giebt unter den Präparaten des Schwefelantimons mehrere, welche ein Gemenge von diesem Schwefelmetall und von Antimonoxyd enthalten, und in welchen man vermittlest des Mikroskops die krystallinischen Nadeln des Antimonoxyds sehr gut von den amorphen Kügelchen des Schwefelantimons unterscheidet. Zu diesen gehört besonders der sogenannte Kermes minerale, der oxydhaltig, sowie auch oxydfrei erhalten werden kann, wie ich dieß vor längerer Zeit auseinander zu setzen mich bemüht habe ¹⁾.

Die Verbindungen des Oxyds mit dem Schwefelantimon entstehen künstlich durchs Zusammenschmelzen beider. Es ist bekannt, daß sie sich in allen Verhältnissen verbinden, und seit den ältesten Zeiten nennt man diese Verbindungen Vitrum Antimonii.

In fast allen Lehrbüchern der Chemie ist angegeben, daß die zusammengeschmolzenen Verbindungen des Antimonoxyds mit dem Schwefelantimon nach dem Erkalten glasähnliche Massen bilden, deren Farbe ungleich ist, je nachdem mehr Oxyd oder mehr Schwefelmetall in denselben enthalten sey. Je mehr in der Verbindung das Oxyd vorwaltet, desto röther ist dieselbe; je mehr Schwefelmetall vorhanden ist, um desto schwärzer ist die Farbe.

Dieß ist indessen nicht ganz der Fall. Die Verschiedenheit in der Beschaffenheit und in der Farbe der Verbindung hängt besonders von dem schnelleren oder langsameren Erkalten der geschmolzenen Masse ab.

Bereitet man eine Verbindung von wenig Oxyd mit viel Schwefelantimon, und gießt die geschmolzene Masse aus, und zwar nicht zu dünnen Platten, sondern z. B. in eine kleine Porcellanschale oder in einen Porcellantiegel, so ist die erhaltene Verbindung schwarz, krystallinisch und

1) Pogg. Ann. Bd. 47, S. 323.

von Metallglanz, und nur die Aufsenseite derselben ist zwar schwarz, aber glasartig und von metallischem Demantglanz. Man kann dies besonders deutlich bemerken, wenn man die geschmolzene Masse in größeren Tropfen auf Porcellan ausgießt. Auf der Unterseite sind die erkalteten Tropfen, da wo sie mit dem kalten Porcellan in unmittelbare Berührung kamen, glasartig, in den übrigen Theilen, die langsamer erkalten konnten, sind sie krystallinisch.

Auf unglasirtem Porcellan geben die glasartigen Stellen einen rothen Strich, der weniger ins Braune sich neigt, als der des rothen Schwefelantimons, die krystallinischen einen schwarzen.

Die glasartige Verbindung ist ein vollkommener Nichtleiter der Elektricität, die krystallinische ein Leiter. Es ist sehr leicht, sich größere Tropfen der geschmolzenen Verbindung zu verschaffen, die, wenn ihre Unterseite mit dem Knopfe des Goldblatt-Elektrometers in Berührung kommt, die Stellung der Blättchen gar nicht verändern, während durch die Berührung mit der Oberseite dieselben sogleich zusammenfallen.

Man erhält die glasartige Verbindung vollkommen rein, und frei von der krystallinischen, wenn man die geschmolzene Masse in kaltes Wasser gießt. Es bilden sich dadurch kleine spröde Kugeln von schwarzer Farbe, die aber auf Porcellan einen rothen Strich geben, und vollkommene Nichtleiter der Elektricität sind.

Wendet man bei der Bereitung der Verbindung mehr Oxyd und weniger Schwefelantimon an, so glückt es auch noch, dieselbe krystallinisch zu erhalten, wenn man sie außerordentlich langsam erkaltet. Ich legte sie in einen Porcellantiegel, den ich in einen größeren hessischen Tiegel stellte; das Ganze wurde in ein starkes Kohlenfeuer gebracht, das lange anhielt; zum Erkalten wurden 24 Stunden angewandt.

Die erkaltete Verbindung war vollkommen krystallinisch und von grauschwarzer Farbe. Sie ist ein Leiter der Elektricität, aber ein nicht so guter Leiter, als das gewöhnliche

geschmolzene Schwefelantimon, so dafs man sie wohl nur einen Halbleiter nennen könnte. Auf unglasirtem Porcellan giebt sie einen schwarzen Strich, dessen Farbe indessen nicht rein schwarz ist, sondern einen Stich in's Röthliche hat.

Wird dieselbe Verbindung umgeschmolzen, und in gröfseren Tropfen auf Porcellan gegossen, so sind dieselben auf der Außenseite, wo sie schnell erkalten konnten, vollkommen glasartig und von röthlicher Farbe. Das Innere ist körnig und schwarz. Das Außere giebt auf Porcellan einen scharlachrothen Strich, das Innere einen schwarzen, der einen Stich ins Röthliche hat. Jenes ist ein vollkommener Nichtleiter der Elektricität, dieser ein schlechterer Leiter oder ein Halbleiter.

Wenn die Verbindung geschmolzen in kaltes Wasser gegossen wird, so erhält man sie vollkommen glasartig. Die kleinen Tropfen, die sich dann bilden, sind beim durchscheinenden Lichte etwas röthlich, sie geben einen gelbrothen Strich auf Porcellan, und sind ein Nichtleiter der Elektricität.

Das in der Natur vorkommende Rothspiesglanzerz ist ein Halbleiter der Elektricität. Es hat bekanntlich die Zusammensetzung $\text{Sb} + 2\text{SbS}^3$, doch weiß ich nicht, ob jedes Rothspiesglanzerz dieselbe Zusammensetzung hat. Der Fundort des Minerals, das ich untersucht hatte ¹⁾, ist mir unbekannt, doch war es höchst wahrscheinlich von Bräunsdorf.

Wird Rothspiesglanzerz (von Bräunsdorf) in einem Strome von Kohlensäuregas geschmolzen, und die geschmolzene Masse schnell abgekühlt, so erhält man ein schwarzes Glas, das aber auf unglasirtem Porcellan einen rothen Strich giebt, und ein Nichtleiter der Elektricität ist.

Das Antimonoxyd, sowohl das pulverförmige, durch Abscheidung mittelst kohlensauren Natrons aus dem Chlorantimon erhalten, als auch das geschmolzene, ist ein Nichtleiter der Elektricität. Auch die in der Natur vor-

1) Pogg. Ann. Bd. 3, S. 452.

kommenden Arten des Antimonoxyds, sowohl das in regulären Octaëdern, als auch das prismatisch krystallisirte (beide aus der Provinz Constantine) sind Nichtleiter.

Das schwarze krystallisirte Schwefelantimon, das ein Leiter der Elektricität ist, kann in einen Nichtleiter also durch zwei Ursachen verwandelt werden.

Es geschieht dieß durch schnelles Abkühlen des geschmolzenen Schwefelmetalls, wodurch dasselbe in eine isomerische amorphe rothe Modification verwandelt wird, die ein Nichtleiter der Elektricität ist.

Es kann aber auch das schwarze Schwefelantimon durch Aufnahme von Antimonoxyd in einen Nichtleiter verwandelt werden. Wird die Verbindung von Schwefelantimon auch mit nur wenig Antimonoxyd nach dem Erkalten schnell abgekühlt, so wird sie ein vollkommener Nichtleiter, und um sie in einen solchen zu verwandeln, braucht das Abkühlen lange nicht so plötzlich und mit so vieler Vorsicht zu geschehen, als das des Schwefelantimons allein, dessen rothe Modification im reinen Zustand darzustellen, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. — Bei langsamer Abkühlung ist zwar die Verbindung von Schwefelantimon mit Oxyd ein Leiter und krystallinisch, aber bei einem größern Gehalte von Oxyd wird sie auch bei sehr langsamen Abkühlen zwar krystallinisch, aber ein Halbleiter, wie es das in der Natur vorkommende Rothspiesglanzerz ist, das nach dem Schmelzen und Abkühlen aber ebenfalls ein Isolator der Elektricität wird.

Andere Oxyde als Antimonoxyd scheinen das Schwefelantimon nicht in einen Nichtleiter oder Halbleiter verwandeln zu können. Ich habe indessen nur Bleioxyd in dieser Hinsicht versucht. Ich schmelzte 2 Atomgewichte Schwefelantimon mit 1 Atomgewicht reinem Bleioxyd zusammen. Ich erhielt dadurch eine leicht schmelzbare und eine nicht schmelzbare Masse, letztere indessen in nicht sehr bedeutender Menge. Die schmelzbare Verbindung wurde auf eine kalte Porcellanplatte ausgegossen, auf welcher sie während des Erkaltens auf eine merkwürdige Weise in

mehrere Stücke zersprang, die zum Theil von selbst weggeschleudert wurden. Ungeachtet des schnellen Erkaltes war die ganze Masse krystallinisch, und an allen Stellen ein elektrischer Leiter. Mit Schwefel geschmolzen entwickelte sie viel schweflichte Säure; mit Schwefel und kohlensaurem Natron geschmolzen gab sie eine Masse, die bei der Behandlung mit Wasser viel Schwefelblei ungelöst hinterließ. Bleioxyd kann indessen beinahe für einen, wenn auch schlechten, Halbleiter angesehen werden.

Wenn man die verschiedenen Modificationen des Schwefelantimons und der Verbindungen desselben mit dem Antimonoxyd, die schwarzen und die rothen, hinsichtlich ihrer Eigenschaften, namentlich ihrer physikalischen, mit einander vergleicht, so kann die Frage entstehen: ist die Ursache dieser verschiedenen Modificationen ein verschiedener allotropischer Zustand des Antimonmetalls, oder sind es die beiden isomeren Modificationen des Schwefelantimons, welche auch in ihren Verbindungen mit Antimonoxyd ihre Verschiedenheiten nicht nur beibehalten, sondern von denen die amorphe, rothe, die Elektricität nicht leitende Modification bei weitem leichter und sicherer dargestellt werden kann, wenn das Schwefelantimon mit Antimonoxyd verbunden ist.

Ich habe einige aber vergebliche Versuche angestellt, um eine allotropische Modification des Antimons hervorzu- bringen. Durch schnelles Abkühlen des geschmolzenen Metalles gelang es nicht, dasselbe von veränderten Eigenschaften zu erhalten.

Wenn es indessen einen allotropischen Zustand des Antimons geben sollte, so ist noch sehr fraglich, ob das Metall in demselben ähnliche Eigenschaften besitzt, wie die amorphen rothen Modificationen des Schwefelantimons und des Vitrum Antimonii. Denn es giebt Verbindungen von Schwefelantimon mit Antimonoxyd, welche wie das in der Natur vorkommende Rothspiesglanzerz, auch im krystallisirten Zustande von rother Farbe sind. Auch die von mir dargestellten Verbindungen von Schwefelantimon mit
viel

viel Antimonoxyd sind im krystallinischen Zustande von grauschwarzer Farbe, geben aber auf unglasirtem Porcellan einen Strich, der nicht rein schwarz ist, sondern einen Stich ins Röthliche hat.

Ein Umstand verdient noch hierbei eine gewisse Beachtung. Ich habe gezeigt, daß die verschiedenen Arten des Vitrum Antimonii krystallinisch erhalten werden können, wenn man sie nach dem Schmelzen langsam abkühlt, selbst auch die, welche viel Oxyd enthalten. In einer krystallinischen Substanz, auch wenn sie von der Art ist, daß sie ihrer Krystallgestalt nach nicht deutlich erkannt werden kann, muß man entweder eine chemische Zusammensetzung nach bestimmten Verhältnissen annehmen, oder es kann in ihr ein oder der andere Bestandtheil durch einen andern (isomorphen) nach bestimmten oder unbestimmten Verhältnissen ersetzt seyn. Da nun im Vitrum Antimonii Schwefelantimon und Antimonoxyd sich in allen Verhältnissen verbinden können, so muß man entweder annehmen, daß in den krystallinischen Modificationen Antimonoxyd das Schwefelantimon, oder Sauerstoff den Schwefel in allen möglichen Verhältnissen ersetzen könne, oder man muß bestimmte krystallische Verbindungen von Oxyd und Schwefelantimon annehmen, die in den krystallinischen Arten des Vitrum Antimonii neben einander krystallinisch sich abgeschieden haben.

Früher hat man bisweilen die Meinung geäußert, daß das Rothspiesglanzerz dieselbe Form wie das Grauspiesglanzerz habe. Indessen nach den Untersuchungen von Mohs und Kennigott¹⁾ ist das Rothspiesglanzerz zwei- und eingliedrig, während das Grauspiesglanzerz zwei- und zweigliedrig ist. Es ist daher wohl die letztere der beiden angeführten Hypothesen die wahrscheinlichere.

1) Dessen mineralogische Untersuchungen, 1. Heft, S. 1.

X. Ueber die Absorption des polarisirten Lichtes in doppeltbrechenden Krystallen, als Unterscheidungsmittel ein- und zweiaxiger Krystalle, und eine Methode dieselbe zu messen; von H. W. Dove.

(Aus den Monatsberichten d. Akad. April, 1853.)

Da man einen einaxigen Krystall als einen zweiaxigen ansehen kann, dessen optische Axen zusammengefallen sind, so ist unmittelbar klar, dafs die optischen Erscheinungen, welche zweiaxige doppeltbrechende Krystalle mit grossem Axenwinkel zeigen, durch alle möglichen Mittelstufen in den Krystallen mit kleinem Axenwinkel in die einaxigen übergehen. Die experimentelle Beantwortung der Frage, ob ein Krystall ein ein- oder zweiaxiger sey, bietet also desto gröfsere Schwierigkeiten dar, je kleiner dieser Axenwinkel ist. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, dafs besonders bei den Glimmern viele später als zweiaxig erkannt worden sind, welche früher als einaxig galten. Ich habe für die Glimmer, glaube ich, darauf zuerst aufmerksam gemacht, als ich vor zehn Jahren (Diese Ann. 58 S. 158) zeigte, dafs ein Glimmer von Jefferson County, der nach der Analyse von Meitzendorff wegen seines groszen Magnesiagehalts für einaxig gegolten hatte, zweiaxig sey. Ich untersuchte damals eine grofse Anzahl in der Berliner Mineraliensammlung befindlicher Glimmer und fand dasselbe Resultat an vielen, welche mir als einaxig übergeben worden waren. Dasselbe Ergebnifs erhielt später Poggendorff an einem von H. Rose analysirten Glimmer von Baikalsee, der von Seebeck als einaxig bestimmt worden war, und neuerdings sind diese Beispiele durch die Untersuchungen von Silliman und Senarmont wesentlich vermehrt worden. Die Ansichten der Naturforscher sind daher jetzt getheilt; einige nehmen an, dafs es überhaupt keine einaxigen Glimmer gebe, sondern dafs die für einaxig geltenden sämtlich zweiaxige mit kleinen Winkeln sind, andere hin-

gegen, daß die zweiaxigen mit kleinen Axenwinkeln ursprünglich einaxige waren, welche durch mechanische Einflüsse in den Zustand zweiaxiger versetzt worden sind. So sagt Miller ¹⁾ »einige Glimmerarten zeigen zwei optische Axen, welche einen sehr kleinen Winkel mit einander bilden. Möglicherweise waren dieselben in ihrem ursprünglichen Zustande einaxig. Die Trennung der einzigen optischen Axe in zwei mag durch den Zustand der Spannung entstanden seyn, welcher in dem Krystall durch das Trennen und Abspalten hervorgerufen wurde.« Die Ansicht von Senarmont ²⁾ ist eine andere. Nach ihm giebt es nur optisch zweiaxige Glimmer, aber die Ebene, in welcher sich die beiden Axen öffnen, stehen wie zuerst Silliman ³⁾ gezeigt hat, in verschiedenen Glimmern auf einander senkrecht. Dieß komme daher, daß die optischen Eigenschaften der Glimmer bedingt seyen durch die verschiedene Mengung gewisser isomorpher Verbindungen, welche entgegengesetzte Wirkung äußern. Das Studium der optischen Erscheinungen des Glimmers müsse daher zunächst an die Individuen angeknüpft werden, welche als Extreme einander gegenüberstehen, d. h. welche große Axenwinkel in auf einander senkrechten Ebenen zeigen, nicht aber an die sogenannten einaxigen, welche jene isomorphen Verbindungen in optisch äquivalenter Größe enthalten.

Das gewöhnliche Verfahren, einen Glimmer optisch zu untersuchen, besteht darin, daß man die Gestalt der isochromatischen Curven zu bestimmen sucht, und untersucht, ob das schwarze Kreuz, welches die Ringe durchschneidet, bei dem Drehen der Platte sich in hyperbolische Aeste öffne oder nicht. Aber die bekannten Erscheinungen am Beryll zeigen, wie trügerisch dieß Verfahren ist, und wir wissen, daß der *tissu lamellaire*, wie es Biot nennt, selbst

1) *Philipps, An elementary introduction to Mineralogy. London 1852, p. 388.*

2) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Ser. T. 34, p. 171.*

3) *American Journ. of Science, 2. Ser. V. 10, p. 373.*

Krystallen die nicht doppeltbrechend sind, das Gepräge doppeltbrechender aufdrückt. Bei sehr dünnen Blättchen, in welchen das Ringsystem so groß wird, um die Gestalt desselben zu untersuchen, habe ich es vortheilhafter gefunden, eine auf die Axe senkrecht geschnittene Kalkspathplatte im Polarisationsapparat zu beobachten, und zwischen diese und den analysirenden Nicol das Glimmerblättchen einzuschalten. Verändert sich die gesehene Figur des Kalkspaths bei dem Drehen des Blättchens in seiner Ebene in die bekannte Abänderung desselben, wenn lineares Licht in elliptisches verwandelt wird, so gehört das Blättchen einem zweiaxigen Krystall an, unter der Voraussetzung, daß die Ebene des Blättchens lothrecht steht auf der Ebene des einfallenden Strahls. Da aber die Blättchen oft geknickt sind, und sich, wenn sie spröde sind, schwer in eine Ebene spannen lassen, so kann oft diese letztere Bedingung nicht genau erfüllt werden, und indem die Axe eines einaxigen Krystalls bei der Drehung einen Kegel beschreibt, statt sich in sich zu drehen, ein einaxiger Krystall für einen zweiaxigen angesehen werden. Diese Uebelstände ließen es mir lange wünschenswerth erscheinen, ein anderes Verfahren für diese Untersuchungen zu finden, und ich erhielt dieß in den dichroitischen Eigenschaften der farbigen Krystalle, bei denen eben wegen Trübung des einfallenden Lichts jene Verfahrensmethoden die größte Schwierigkeit darboten.

Absorbirt ein Krystall die beiden senkrecht auf einander polarisirten Lichtmengen, in welche er das Licht durch Doppelbrechung theilt, in ungleichem Grade, so werden die beiden Bilder, wenn sie getrennt erscheinen, ungleiche Intensität haben, sie werden zugleich gefärbt erscheinen, wenn die Absorption von der Wellenlänge des einfallenden Lichts abhängt. Für geringe Unterschiede der Intensität ist das Auge aber wenig empfindlich, eben so wenig für geringe Farbenunterschiede. Diese Empfindlichkeit ist aber sehr groß für das Wahrnehmen einer bestimmten Gestalt, diese mag nun entweder als einfache Verdunkelung

in einer bestimmten Beleuchtung hervortreten, oder als ein Farbenunterschied von derselben.

Linear polarisirtes Licht giebt in einem doppeltbrechenden Körper bekanntlich nur zu Farben Veranlassung, wenn es nach seinem Austritt aus demselben analysirt wird, d. h. wenn es den Bedingungen unterworfen wird, welche es, wenn es natürliches wäre, polarisiren würden. Diese Bedingungen sind Trennung durch Doppelbrechung, Trennung durch Spiegelung und einfache Brechung, endlich ungleiche Absorption in den Krystallen, die gewöhnlich dichroitische genannt werden. Daraus geht hervor, daß das Hervortreten einer Farbenfigur an der in den Polarisationsapparat gehaltenen doppeltbrechenden Platte einen Rückschluß auf die ungleiche Absorption des zur Analyse angewendeten Minerals gestattet, unter der Voraussetzung nämlich, daß jene beiden andern Arten der Entstehung vermieden wurden.

Das von mir angewandte Verfahren ist nun folgendes. In einem gewöhnlichen Polarisationsapparat mit Spiegel wurde in der Weite des deutlichen Sehens eine gekühlte quadratische Glasscheibe von $1\frac{1}{2}$ Zoll Seite aufgestellt und der analysirende Spiegel fortgenommen. An der Stelle desselben wurde nun die zu untersuchende Krystallplatte dicht vor das Auge gehalten und durch dieselbe die gekühlte Glasplatte betrachtet. Dabei wird die Krystallplatte so in ihrer Ebene gedreht, daß sie bei dieser Drehung senkrecht gegen den reflectirten Strahl bleibt und gesehen, ob auf dem gekühlten Glase die Figur erscheine, welche bei der Drehung um 90 Grad sich in die complementäre verändern muß.

Linear polarisirtes Licht senkrecht auf eine Turmalinplatte fallend, zeigt keine Veränderung seiner Intensität, wenn diese Platte in ihrer Ebene gedreht wird, unter der Voraussetzung, daß die Platte senkrecht auf die Axe des Turmalins geschnitten sey. Diese Veränderung tritt aber hervor, wenn die Axe in der Platte geneigt gegen die parallele Vorder- und Seitenfläche derselben ist, und am

stärksten, wenn sie diesen Oberflächen parallel ist. Daher sieht man, wenn diese Platte als analysirende Vorrichtung angewendet wird, im ersten Falle in dem gekühlten Glase keine Farbenfigur, im zweiten sie hervortreten, im dritten am deutlichsten werden. Dasselbe gilt von der braungelben Varietät des Bergkrystall, welche gewöhnlich Rauchtöpas genannt wird. Selbst mehrere Zoll dicke Platten zeigen keine Spur der Figur, wenn sie senkrecht auf die Axe geschnitten sind, hingegen tritt diese äußerst lebhaft hervor, wenn man durch die Seitenflächen des Krystalls nach dem gekühlten Glase blickt. Babinet¹⁾ hat bereits gezeigt, daß der Rauchtöpas Licht, dessen Polarisations-ebene senkrecht auf seiner Axe steht, stärker absorbiert, als das, dessen Ebene damit zusammenfällt, während bekanntlich bei dem Turmalin das Entgegengesetzte stattfindet. Daher sieht man bei einem Turmalin auf der gekühlten Glasplatte die Figur mit schwarzem Kreuz, wenn die Axe desselben in der Reflexionsebene des polarisirenden Spiegels liegt, hingegen das weiße, wenn sie senkrecht darauf steht, bei einem Rauchtöpas hingegen das weiße Kreuz, wenn seine Axe der Reflexionsebene parallel, und das schwarze, wenn sie darauf lothrecht. Daher verdunkelt ein Rauchtöpas einen Turmalin viel stärker, wenn ihre Axen parallel sind, als wenn sie sich rechtwinklig kreuzen. Diefes führt zu der Annahme, zu der man auch von vornherein aus theoretischen Gründen berechtigt war, daß sowohl in den negativen als positiven einaxigen Krystallen die Absorption des polarisirten Lichtes längs der Axe dieselbe ist, in welcher der durch dieselbe gelegten Ebenen das in der Richtung der Axe einfallende Licht auch polarisirt sey, oder mit andern Worten, daß die auf Absorption gegründete polarisirende Wirkung in der Richtung der Axe bei einaxigen Krystallen Null ist.

Eine auf die Halbirungslinie des Winkels der optischen Axen senkrecht geschliffene Platte eines zwei-axigen Krystalls zeigt Ungleichheiten der Absorption für Licht, wel-

1) *Compt. rend. T. 7, p. 832. (Ann. Bd. 46, S. 478.)*

ches in den verschiedenen durch diese Halbirungslinie gelegten Ebenen polarisirt ist, und diese Unterschiede erreichen ihre Maxima in der durch die optischen Axen und lothrecht darauf gelegten Ebene. Betrachtet man daher durch eine solche Platte als analysirende Vorrichtung das gekühlte Glas, so wird das Hervortreten der Farbenfigur auf dasselbe zunächst ein Beweis seyn, daß der Krystall, aus dem sie genommen, ein zweiaxiger, aus den beiden Maximis der Deutlichkeit des Hervortretens der entgegengesetzten Figuren zugleich sich die durch die optischen Axen und die darauf lothrechte Ebene bestimmen lassen. Diese Untersuchungsart ist unabhängig von der Gröfse der Axenwinkel, denn wie klein dieser auch sey, so wird doch dadurch eine Ebene bestimmt. Sie läßt sich außerdem auf die kleinsten Blättchen anwenden, da diese unmittelbar vor das Auge gehalten werden, und ist unabhängig von einer Beurtheilung eines Farbenunterschiedes.

Betrachtet man durch eine dicke Scheibe des großplattigen sibirischen Glimmers mit großem Axenwinkel das gekühlte Glas, so sieht man die Figur sehr deutlich, aber in andern Farben als durch die Analyse vermittelt Doppeltbrechung oder Spiegelung oder einfache Brechung. Fällt die durch die optische Axe gelegte Ebene des analysirenden Glimmers mit der Reflexionsebene des polarisirenden Spiegels zusammen, so sieht man das dunkle Kreuz, aber stark ins Röthliche ziehend; stehen hingegen jene beiden Ebenen lothrecht auf einander, so erscheint das helle Kreuz grünlich weiß, die vier es begränzenden Bogen aber rosa (bei einigen zweiaxigen Glimmern aber gelblich). Man sieht daher hier dieselben Linien roth, welche bei Anwendung eines Dichroits als analysirende Vorrichtung tief blau erscheinen. Dieß Roth ist eine objective Farbe, denn es verdunkelt sich durch ein hinzugefügtes grünes Glas zu dunklem Grau, während vielleicht das grünliche Weiß nur größtentheils subjectiv gefärbt ist, da die letztere Figur in der rothen Beleuchtung eines Ueberfangglases fast vollständig verschwindet.

Ich untersuchte nun Glimmerarten mit kleinem Axenwinkel, welche früher als einaxige mir bezeichnet worden waren: einen in dickern Schichten blutrothen, in England ohne Angabe des Fundorts gekauft, den tombakbraunen vom Baikalsee, grüne Varietäten aus Sibirien in größeren Dicken durchsichtig, oder sich bald mit zunehmender Dicke zu Schwarz verdunkelnd, einen grünlichen von Monroe in Nord-Amerika, endlich einen etwas ins Bläuliche ziehenden grünen vom Schwarzenstein im Zillerthal. Besonders in den beiden ersten tritt die rothgefärbte Figur äußerst intensiv hervor, schwächer in den grünen Varietäten von Sibirien, obgleich noch sehr deutlich, weniger in dem von Monroe, aber nicht in dem vom Schwarzenstein. Wenn nun auch das Fehlen der polarisirenden Wirkung nicht als ein Beweis gelten kann, daß der untersuchte Krystall ein einaxiger sey, da sie vielleicht dennoch bei größerer Dicke der Platte sichtbar werden würde, so kann das Hervortreten derselben hingegen gewiß als ein Beweis angesehen werden, daß derselbe ein zweiaxiger sey.

Es wäre nun sehr interessant zu wissen, ob die Unterschiede, welche Silliman in der Lage der Ebenen, in welcher in Beziehung auf die Krystallgestalt die Axen liegen, auch für die Absorption des polarisirten Lichtes hervortreten.

Obgleich aus dem bloßen Anblick schon hervorgeht, daß die Stärke der Absorption des polarisirten Lichtes nicht von der Größe des Axenwinkels abhängt, so ist eine eigentliche Vergleichung der Intensität der Wirkung doch nur durch messende Bestimmungen zu erhalten. Wegen des Mangels photometrischer Methoden besonders bei Licht, dessen Farbe sich ändert, kennt man aber weder das Gesetz, nach welcher die Absorption des polarisirten Lichts in einaxigen Krystallen mit Vermehrung der Neigung gegen die Axe zunimmt, noch wie sie sich vermehrt mit Zunahme der Dicke der durchstrahlten Schicht; ebenso wenig besitzt man Mittel, verschiedene Krystalle bei gleicher Dicke der Platten und gleicher Lage derselben in Beziehung auf

die optische Axe oder die Halbirungslinie zweier mit einander zu vergleichen. Das früher ¹⁾ von mir angegebene Compensationsverfahren gestattet aber diese Frage zu beantworten.

Natürliches Licht, welches einen Krystall durchstrahlt, dessen Absorption für ein in einer bestimmten Ebene polarisirtes Licht gröfser ist, als für die darauf senkrechte, wird aus diesem im Allgemeinen theilweise polarisirt austreten. Es wird daher in natürliches Licht verwandelt werden, wenn die ungleich gewordenen Mengen rechtwinklich auf einander polarisirten Lichtes durch Unterdrückung des Ueberschusses gleich gemacht werden. Ein solcher Krystall wird daher seine polarisirende Eigenschaft, oder, was dasselbe ist, seine Fähigkeit als analysirende Vorrichtung zu dienen, verlieren, wenn durch eine hinzugefügte neue analysirende Vorrichtung ebenso viel polarisirtes Licht unterdrückt wird, als er als Ueberschufs hindurch liefs. Kann man nun jene messen, so ist diese bestimmt.

Aus den theoretischen durch Brewster's Messungen bestätigten Untersuchungen von Fresnel über die Ablenkung der Polarisationsebene des Lichtes, welches unter irgend einem Winkel und in irgend welchem Azimuth polarisirt eine durchsichtige Scheibe durchstrahlt, läfst sich bestimmen, welcher Antheil polarisirten Lichtes in dem aus der Glasplatte austretenden Licht enthalten ist, welches als natürliches unter irgend einem Winkel auf dieselbe oder ein System paralleler Platten fiel. Es ist daher klar, dafs man die Neigung oder die Zahl der Scheiben eines polarisirenden Glassatzes so lange verändern kann, bis er dieselbe polarisirende Wirkung hervorbringt, als vorher der durch Absorption polarisirende Krystall. Von der Gleichheit beider Wirkungen überzeugt man sich aber, wenn sie in entgegengesetztem Sinne gleichzeitig wirkend einander neutralisiren. Das Verfahren der Messung ist daher folgendes: Nachdem man durch das dichroitische Mineral als analysirende Vorrichtung das Maximum der Wir-

1) Berichte der Berl. Akad. 1847, p. 71. (Ann. Bd. 71, S. 97.)

kung hervorgebracht hat, d. h. es so lange in seiner Ebene gedreht, bis das Hervortreten der Farbenfigur auf dem gekühlten Glase in größter Deutlichkeit erfolgt, welches, wenn die Lage der optischen Axen bekannt ist, auch unmittelbar bestimmt werden kann, bringt man zwischen demselben und dem Auge den Glassatz an, und zwar zunächst in der Stellung, in welcher er nicht auf das Licht polarisirend wirkt, also lothrecht auf das von dem Polarisations-Spiegel reflectirte Licht. Wir wollen annehmen, daß durch das analysirende Mineral das helle Kreuz hervorgebracht sey, dann muß bei der Drehung des Glassatzes die Brechungsebene desselben stets mit der Reflexionsebene des Spiegels zusammenfallen, die Drehung desselben also um eine auf diese Ebene lothrechte Linie erfolgen. Es ist klar, daß, wenn die polarisirende Wirkung des Glassatzes überwiegt, statt des hellen Kreuzes die Figur mit dunklem Kreuz hervortreten wird, und daß der Moment des Uebergangs des hellen in das dunkle die Bestimmung für die Intensität der durch den dichroitischen Krystall hervorgebrachten Absorption giebt. Ich habe auf diese Weise gefunden, daß oft Glimmer mit kleinem Axenwinkel bei gleicher Dicke der Platte stärker polarisiren, als ebenfalls gefärbte mit großem Axenwinkel.

Um für verschiedene Dicken der Platten desselben Minerals die Absorption zu erhalten, schleift man bei harten Krystallen, wie z. B. dem Rauchtöpas, aus der Säule desselben zwei gleiche Prismen, welche keilförmig zu combinirten Platten zusammengelegt werden, und deren parallele Flächen auf diese Weise einen beliebigen Abstand von einander erhalten. Die zur Compensation der Absorption durch die verschiedenen Dicken erforderlichen verschiedenen Neigungen des Glassatzes geben die Bestimmung der Zunahme der Absorption mit wachsender Dicke. Bei leicht spaltbaren Mineralen, wie Glimmer, erhält man die erforderlichen Dicken durch Abspalten und Messung mittelst des Sphärometers. Die Abnahme der Absorption, wenn das zuerst senkrecht auf die Axe einfallende Licht zuletzt

dieser parallel wird, kann nur an Krystallen studirt werden, deren absorbirende Wirkung vollkommen symmetrisch um die Axe vertheilt ist.

So unbekannt nämlich auch noch die Ursachen des Dichroismus sind, so zeigt sich doch entschieden, daß die Färbung der Mineralien in innigem Zusammenhang steht mit ihrer Eigenschaft, polarisirtes Licht nach verschiedenen Richtungen verschieden zu absorbiren. Abgesehen nämlich davon, daß in dieser Beziehung z. B. verschiedene Individuen unter den Turmalinen sich so sehr von einander unterscheiden, zeigt sich dieß auch an einzelnen Stellen desselben Individuums. Ich verdanke Hrn. Darker in London eine Turmalinplatte, welche aus einem Krystalle geschnitten ist, dessen Säule, wie es häufig vorkommt, unten fast vollkommen farblos erscheint, von einer bestimmten Stelle aber an immer tiefer violett wird. Die polarisirende Wirkung dieser Platte nimmt nun von den hellen Stellen zu den violetten in sehr auffallender Weise zu, und da die Gränze des Violett schief gegen die Axe geneigt ist, so sieht man, daß bei solchen Krystall-Individuen die absorbirende Wirkung des polarisirten Lichts nicht symmetrisch um die Axe vertheilt ist, sondern in verschiedenen durch die Axe gelegten Ebenen von verschieden großen Maximis zu Null abnimmt.

Wäre es möglich, farblose Bergkrystalle künstlich durch und durch zu färben, wie man es mit dem chalcedonartigen Quarze kann, so würde man vielleicht den Dichroismus künstlich nachbilden können.

Brewster behauptet, er habe in farblosem Bergkrystall dichroitische Wirkungen durch Anrüssen desselben hervorgebracht, das gewöhnliche Bild desselben wäre amethystfarben geworden, das ungewöhnliche gelbbraun. Ich habe dieß nicht bestätigt gefunden. An einem farblosen Bergkrystall wurde eine Seitenfläche angeschliffen, so daß sie mit einer der polirten natürlichen Säulenflächen ein Prisma bildete, dessen Kante der Axe parallel war, und durch ein darauf gekittetes Glasprisma die beiden Bilder

nahe vollständig achromatisirt. Dieses achromatische Prisma wurde nun angerufst und durch dasselbe die Spalte einer Diffractionsschneide betrachtet. Beide Bilder blieben gleich gefärbt, mochte nun natürliches oder polarisirtes Licht die Spalte beleuchten. Bei dem Drehen des Prismas verdunkelt sich im letzten Falle das eine Bild und dieß kann möglicher Weise dann subjectiv gefärbt erscheinen. Auch kann ja ein Berussen keine andre Wirkung hervorbringen, als das auf dem farblos bleibenden Krystall fallende Licht färben, und so viel ich sehe, könnte, wenn der Krystall verschiedenfarbiges Licht ungleich absorbt, er unmöglich farblos erscheinen. Auch zeigt sich an angerufenen der Axe parallel geschnittenen Bergkrystallscheiben keine Spur von ungleicher Absorption für Licht, dessen Polarisations-ebene der Axe parallel ist, und dem, wo diese senkrecht darauf steht, was bisher wenigstens das Kennzeichen jedes Dichroismus gewesen ist. Eine tief gelbe Glasscheibe stark durch plötzliches Abkühlen gehärtet, so dafs auf ihr im Polarisationsapparat die Farbenfigur sich sehr schön entwickelte, zeigte als analysirende Vorrichtung keine absorbirende Wirkung. Ich preßte sie durch eine Schraube zusammen, und nun zeigte sich eine Wirkung; aber bei näherer Untersuchung fand sich, dafs sie wie ein Zwillingskrystall wirkte und dadurch zwei nahe übereinander liegende farbige complementäre Bilder gab. Hier war also nur ein scheinbarer Dichroismus künstlich erzeugt; auch zeigte in der That ein gekühlter farbloser Glaszylinder bei dem Pressen dasselbe, nicht aber ein ungehärteter, wenn er durch Pressen doppeltbrechend gemacht wurde.

Diese Zwillingsbildungen treten sehr störend auf, wenn man Arragonit und Diopsid auf ähnliche Weise untersucht wie den Glimmer. Im Schwerspath und chromsauren Kali zeigen sich die Wirkungen viel entschiedener als im Salpeter, Eisen-Vitriol und Gyps. Im farblosen Topas aus Brasilien habe ich senkrecht auf die Halbirungslinie der optischen Axen keine verschiedene Absorption bemerkt, die

bei farbigem, wie im Beryll, senkrecht auf die Axe der Säule deutlich hervortritt.

Eine andere Täuschung kann dadurch entstehen, daß man die durch Nebeneinanderlegen zweier complementären Bilder, die sich fast vollständig decken, entstehenden Farbenerscheinungen mit denen verwechselt, welche durch Absorption eines Bildes hervortreten. Es giebt aber ein einfaches Mittel, diese davon zu unterscheiden. Man wählt statt eines quadratischen Glases ein aus zwei parallelepipedischen Gläsern bestehendes Kreuz, dessen beide Arme unter 45° die Polarisationssebene schneiden. Hat man es mit dem Nebeneinanderlegen zweier durch Doppelbrechung wenig getrennter Bilder zu thun, so müssen bei der Drehung der analysirenden Vorrichtung in ihrer Ebene bei einer bestimmten Stellung derselben die beiden Farbenfiguren des einen Glasparallelepipeds im Sinne der Länge desselben neben einander fallen, die des andern darauf senkrechten hingegen im Sinne der Breite. Die des letztern erscheinen dann lebhaft, während die des erstern fast vollständig verschwinden. Hat man es hingegen mit Absorption zu thun, so ist die Intensität der entstehenden Farben in beiden parallelepipedischen Gläsern dieselbe.

Die stärkste polarisirende Wirkung habe ich unter den zweiaxigen Krystallen an einer dünnen Platte von Zucker bemerkt, senkrecht auf die Säulenflächen geschliffen, also parallel der einen optischen Axe. Die Platte war zwischen Glasplatten durch Canadabalsam befestigt, etwa $\frac{1}{4}$ Linie dick, der Zucker farblos, und die auf der Glasplatte entstehenden Farben so rein, wie bei der Analyse durch Spiegelung. Die auffallende Intensität der Wirkung, mit Farblosigkeit des Krystalls verbunden, stellt diesen Fall als einen bisher isolirten dar. Auch ist möglicher Weise hier eine andere Ursache mitwirkend. Betrachtet man nämlich durch die Platte eine runde Oeffnung, so erscheint diese mit einem diffusen Lichtschein umgeben. Es wäre also möglich, daß hier Zerstreuung statt Absorption wirkte. Eine andere

$1\frac{1}{2}$ Linien dicke Platte zeigte nur am Glaskreuz die durch Doppeltbrechung entstehenden Nebenbilder.

Der Parallelismus, der sich bisher zwischen den Absorptionserscheinungen des Lichtes und der strahlenden Wärme in Beziehung auf Turmalin nach Forbes und Melloni, und auf Rauchtöpas nach Knoblauch's Versuchen gezeigt hat, läßt vermuthen, daß dieß auch für die Glimmer und andere Krystalle sich nachweisen lasse. Die Nachweisung derselben in Beziehung auf den Glimmer wäre interessant, weil auf diese Weise dadurch nachgewiesen würde, daß auch für die Erscheinungen der Wärme die zweiaxigen Krystalle sich von den einaxigen unterscheiden. Da nach den Untersuchungen von Silliman und Blake die Durchwärmigkeit verschiedener Glimmerarten sehr verschieden ist, so zeigen sich für die Glimmer vielleicht hier ähnliche Unterschiede wie in Beziehung auf das Licht für die Turmaline. Auch werden, wenn die Absorption von der Wellenlänge abhängt, wie es schon von Forbes für die Turmaline nachgewiesen wurde, die optisch stark wirksamen vielleicht ganz andere seyn, als die thermisch kräftig wirkenden. Bei allen diesen Untersuchungen muß aber die zu untersuchende Platte so genau wie möglich senkrecht gegen den einfallenden Strahl gehalten werden, da wenn man den Krystall neigt, er wie ein Glassatz polarisirend wirkt und man daher die auf Absorption gegründete Polarisations-Wirkung eines Krystalls durch Neigung compensiren oder steigern kann.

XI. Untersuchungen über die specifischen Wärmen der elastischen Flüssigkeiten;

von Hrn. V. Regnault.

(*Compt. rend. T. XXXVI. p. 676.*)

Seit mehr als zwölf Jahren beschäftige ich mich damit, die Elemente zu sammeln, welche erforderlich sind zur Lösung der allgemeinen Aufgabe:

Welche Bewegungs-Arbeit kann eine gegebene Wärmemenge, theoretisch genommen, leisten, wenn sie, unter verschiedenen practisch herstellbaren Umständen, zur Entwicklung und zur Ausdehnung verschiedener elastischer Flüssigkeiten angewandt wird.

Die vollständige Lösung dieser Aufgabe würde nicht nur die wahrhafte Theorie der jetzt gebräuchlichen Dampfmaschinen geben, sondern auch die der Maschinen, in welchen der Wasserdampf ersetzt wäre durch einen andern Dampf oder selbst durch eine permanente elastische Flüssigkeit, deren Elasticität durch Wärme erhöht wird.

Zur Zeit, da ich diese Untersuchungen unternahm, schien mir die Aufgabe einfacher als jetzt. Ausgehend von den damals in der Wissenschaft anerkannten Sätzen, war es leicht, die verschiedenen Elemente derselben scharf zu definiren, und ich erdachte Methoden, mittelst deren sich hoffen liefs, successive die Gesetze derselben zu finden und Zahlenwerthe für sie festzusetzen. Allein, wie es gewöhnlich in Erfahrungswissenschaften geht: je mehr ich in meinen Studien vorrückte, desto mehr erweiterte sich der Gesichtskreis. Die Fragen, die mir anfangs am einfachsten erschienen, wurden bedeutend verwickelt; und vielleicht würde ich nicht den Muth gehabt haben, diesen Gegenstand anzugreifen, wenn ich vom Anfange an alle Schwierigkeiten dabei eingesehen hätte.

Bis zur jüngsten Zeit hat man angenommen, dafs die von einer selben elastischen Flüssigkeit entwickelten oder

absorbirten Wärmemengen gleich seyen, wenn die Flüssigkeit aus einem selben Anfangszustand in einem identen Endzustand übergeht, in welchem Sinne auch der Uebergang geschehe; kurz man nahm an, daß die Wärmemengen nur von dem Anfangs- und Endzustand der Temperatur und des Druckes abhängig seyen, und nicht von den intermediären Zuständen, welche die Flüssigkeit durchlaufen hat. S. Carnot veröffentlichte i. J. 1824 unter dem Titel: *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, ein, anfangs nicht sehr beachtetes, Werkchen, in welchem er als Princip aufstellte, daß die von einer Dampfmaschine geleistete Arbeit herrühre von dem Uebergang der Wärme der heißeren Quelle, welche die Wärme aussendet, zu dem kälteren Condensator, der sie zuletzt aufnimmt. Hr. Clapeyron hat die Carnot'sche Hypothese durch den Calcul entwickelt, und gezeigt, daß die von einem selben Gase gewonnenen oder verlorenen Wärmemengen dann nicht mehr alleinig von dessen Anfangs- und Endzustand abhängen, sondern auch von den intermediären Zuständen, die es durchlaufen hat.

Die mechanische Wärmetheorie hat seit einigen Jahren Beifall gefunden, und sie beschäftigt gegenwärtig eine große Anzahl Mathematiker. Allein man hat mit dem Carnot'schen Princip eine wichtige Abänderung vorgenommen; man hat angenommen, daß die Wärme in mechanische Arbeit, und umgekehrt, die mechanische Arbeit in Wärme verwandelt werden könne. Nach der Carnot'schen Theorie ist die Wärmemenge, welche die elastische Flüssigkeit bei ihrem Eintritt in die Maschine besitzt, gänzlich wieder enthalten in der austretenden Flüssigkeit oder im Condensator; die mechanische Arbeit wird alleinig bewirkt durch den Uebergang der Wärme aus dem Kessel, durch die Maschine hin, zu dem Condensator. Nach der neuen Theorie bewahrt diese Wärmemenge nicht ganz den Zustand als Wärme; ein Theil verschwindet beim Durchgang durch die Maschine und die geleistete bewegende Arbeit ist in allen Fällen proportional der verlorenen Wärmemenge. So

ist

ist bei einer Dampfmaschine, ohne oder mit Condensation, mit oder ohne Expansion (*détente*), die mechanische Arbeit proportional dem Unterschiede zwischen der Wärmemenge, die der Dampf bei seinem Eintritt in die Maschine besaß, und derjenigen, welche er bei seinem Austritt oder im Momente seiner Condensation noch besitzt. Um, nach dieser Theorie, von einer selben Wärmemenge das Maximum des mechanischen Effects zu erhalten, muß man es so einrichten, daß dieser Wärmeverlust der möglich größte werde, d. h. daß die Spannkraft, welche der abgespannte Dampf im Moment seines Eintritts in den Condensator noch besitzt, die möglich schwächste sey. In allen Fällen ist jedoch die Wärmemenge, welche in der Dampfmaschine zur mechanischen Arbeit benutzt wird, ein sehr kleiner Bruch von derjenigen, die man genöthigt war, dem Kessel mitzuthellen. Bei einer Dampfmaschine mit Expansion, ohne Condensation, bei welcher der Dampf unter einem Drucke von fünf Atmosphären eintritt und unter dem Drucke einer Atmosphäre wieder austritt, beträgt die Wärmemenge welche der Dampf bei seinem Eintritt besitzt, nach meinen Versuchen etwa 653 Einheiten, und die, welche er bei seinem Austritt noch behält, 637. Nach der obigen Theorie würde also die zur mechanischen Arbeit benutzte Wärmemenge nur $653 - 637 = 16$ Einheiten seyn, d. h. bloß $\frac{1}{40}$ der dem Kessel gegebenen Wärmemenge. Bei einer Maschine mit Condensation, welche gesättigten Dampf von fünf Atmosphären empfing, und dessen Condensator beständig eine Spannkraft von 55 Millimeter Quecksilber bewahrte, wäre die Wärmemenge des Dampfs bei seinem Eintritt 653 Einheiten, und die bei seiner Condensation in dem Moment, wo er für die mechanische Wirkung verloren ist, 619 Einheiten. Die benutzte Wärmemenge betrüge also 34 Einheiten oder etwas mehr als $\frac{1}{10}$ der dem Kessel zugeführten.

Einen größern Bruchtheil von zur mechanischen Arbeit benutzter Wärme erhält man, entweder indem man den Dampf bei seinem Eintritt in die Maschine überhitzt, oder

indem man die Temperatur der Condensation möglichst erniedrigt. Allein dieß letztere Mittel ist in Praxis schwer zu verwirklichen; und überdieß würde es nöthigen, die zum Condensiren bestimmte Menge kalten Wassers bedeutend zu vergrößern, was bewegende Arbeit verbrauchte, und man könnte zur Speisung des Kessels nur sehr wenig erhitztes Wasser anwenden. Leichter wird man dasselbe Ziel erreichen, wenn man dem Wasserdampf in der Maschine eine geringere Expansion erlaubt und diesen Dampf durch Einspritzung einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, wie Aether oder Chloroform, verdichtet. Die Wärme, welche der Wasserdampf im Moment dieser Condensation besitzt, und von welcher man nur einen sehr kleinen Theil in mechanische Arbeit hätte umwandeln können, geht in die flüchtigere Flüssigkeit über und verwandelt sie in Dampf von hohem Druck. Leitet man diesen Dampf in eine zweite Maschine, wo er sich ausdehnt (*détend*) bis zu der Spannkraft, wo das Einspritzwasser ihn practisch in den Condensator führen kann, so wird ein Theil der Wärme in Bewegungsarbeit umgewandelt; und die auf die numerischen Data meiner Versuche gestützte Rechnung zeigt, daß dieser Theil viel größer ist als der, welchen man durch eine beträchtlichere Ausdehnung (*détente*) des Wasserdampfs in der ersten Maschine hätte erhalten können. Auf diese Weise erklärte sich vollkommen das ökonomische Resultat, welches sich durch Verknüpfung zweier Maschinen, einer mit Wasserdampf, und einer mit Aether- oder Chloroform-Dampf, erhalten läßt und worüber man seit einiger Zeit Versuche angestellt hat.

In den Luftmaschinen, in denen die bewegende Kraft durch die von der Wärme bewirkte Ausdehnung des Gases oder Erhöhung der Spannkraft desselben erzeugt wird, würde die bei jedem Kolbenhub hervorgebrachte Bewegungsarbeit proportional seyn dem Unterschied der Wärmemengen, welche die eintretende und die austretende Luft besitzt, d. h. dem Wärmeverlust, welchen die Luft beim Durchstreichen der Maschine erleidet. Allein da bei dem

System von Ericson die Wärme, welche die austretende Luft besitzt, sich auf die Körper wirft, denen die neu eintretende Luft sie entzieht, um sie wieder in die Maschine zu führen, so sieht man, daß, theoretisch, in diesen letzteren Maschinen alle verbrauchte Wärme zur Bewegungs-Arbeit benutzt wird, während in den besten Dampfmaschinen die zur mechanischen Arbeit benutzte Wärme nur $\frac{1}{10}$ der angewandten ist. Wohl verstanden, vernachlässige ich hier alle äußeren Verluste, sowie alle mechanischen oder industriellen Hindernisse, welche sich in Praxis einstellen können.

Die HH. Joule, Thomson und Rankine in England, die HH. Mayer und Clausius ¹⁾ in Deutschland, haben, oft von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, den Calcul dieser mechanischen Wärmetheorie entwickelt, und gesucht, daraus die Gesetze aller die Gase betreffenden Erscheinungen herzuleiten. Meinerseits habe ich seit langer Zeit in meinen Vorlesungen ähnliche Ideen ausgesprochen, zu denen ich durch meine experimentellen Untersuchungen über die elastischen Flüssigkeiten geführt ward. Bei diesen Untersuchungen stieß ich in der That in jedem Augenblick auf Anomalien, die mir nach der älteren Theorie unerklärlich schienen. Um eine Idee davon zu geben, will ich einige der einfachsten Beispiele anführen:

Erstes Beispiel. 1) Eine Gasmasse sey unter dem Druck von 10 Atmosphären in einen Raum eingeschlossen, den man plötzlich verdoppele. Der Druck sinkt dadurch auf 5 Atmosphären herab.

2) Zwei Behälter, von gleicher Räumlichkeit, stehen in einem und demselben Calorimeter; der eine sey mit Gas unter 10 Atmosphären gefüllt, der zweite vollkommen leer. Plötzlich setze man die beiden Behälter in Verbindung; das Gas verbreitet sich in einen doppelten Raum und der Druck sinkt auch hier auf 5 Atmosphären.

1) Hrn. Holtzmann nicht zu vergessen.

In beiden Versuchen sind also Anfangs- und Endzustand des Gases dieselben, aber diese Einerleiheit der Zustände ist von sehr verschiedenen Wärme-Resultaten begleitet, denn während man bei dem ersten eine bedeutende Erkaltung beobachtet, zeigt bei dem zweiten das Calorimeter nicht die geringste Temperaturveränderung.

Zweites Beispiel. 1) Eine Gasmasse M durchstreiche, unter dem Druck der Atmosphäre, erstlich ein Schlangenrohr, worin sie sich auf 100° erwärme, und dann ein Calorimeter, dessen anfängliche Temperatur 0° sey. Sie steigere die Temperatur dieses Calorimeters auf t° .

2) Dieselbe Gasmasse durchstreiche, unter dem Druck von 10 Atmosphären, erstlich das Schlangenrohr, worin sie sich bis 100° erhitze, und dann das Calorimeter von 0° unter demselben Druck. Sie steigert nun die Temperatur des Calorimeters bis t'° , und die Erfahrung zeigt, daß t' sehr wenig von t abweicht.

3) Dieselbe Gasmasse durchstreiche, wieder unter dem Druck von 10 Atmosphären, das Schlangenrohr und erhitze sich darin bis 100° ; allein ehe es an die Mündung des Calorimeters von 0° oder an irgend einen Punkt seines Verlaufs gelangt, dehne das Gas sich aus bis auf den Druck von einer Atmosphäre, so daß es beim Austritt aus dem Calorimeter mit dessen Temperatur und mit dem Druck der äußeren Atmosphäre im Gleichgewicht stehe. Man beobachtet nun am Calorimeter eine Temperatur-Erhöhung t'' .

Nach den älteren Theorien müßte die Wärmemenge, welche das Gas im Versuche No. 3 abgegeben hat, gleich seyn der in No. 2, vermindert um die Wärmemenge, welche das Gas bei seiner ungeheuren Ausdehnung vom einfachen aufs zehnfache Volum absorbirt hat. Dagegen giebt der Versuch für t'' einen Werth, der größer ist als t und als t' .

Ich könnte noch Mehres anführen, würde aber dadurch dem vorgreifen, was ich in der Folge zu sagen habe. Ich verspare daher die Auseinandersetzung für den Zeitpunkt, wo ich die Gesammtheit meiner Versuche über die Zu-

sammendrücke und Ausdehnung der Gase veröffentlicht werden.

Jedenfalls zeigen die angeführten Versuche zu Genüge, wie umsichtig man seyn muß, wenn man aus Versuchen, bei welchen Gase in Bewegung sind, Elasticitätsveränderungen erleiden und eine oft schwer zu schätzende mechanische Arbeit verrichten, Schlüsse ziehen will; denn die Wärme-Effecte hängen größtentheils ab von der Ordnung und der Art, in welcher diese Veränderungen vollzogen werden.

So leicht eine physikalische Theorie auch anzudeuten ist, so schwierig ist es unglücklicherweise sie mit Schärfe zu specificiren, so daß nicht allein alle schon von der Wissenschaft erlangten Thatsachen auf sie bezogen, sondern auch die bis dahin der Beobachtung entgangenen aus ihr abgeleitet werden können. Die Theorie der Lichtwellen, wie sie von Fresnel aufgestellt worden ist, bietet davon bis jetzt allein ein Beispiel in der Physik dar. Die mathematische Behandlung der Wärmeprobleme, unter mechanischem Gesichtspunkt betrachtet, führt wie alle analogen Probleme zu einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung zwischen mehreren Variablen, die unbekannte Functionen von einander sind. Diese Functionen repräsentiren wahrhafte physikalische Elementargesetze, welche man kennen müßte, um eine vollständige Lösung des Problems zu erhalten. Die Integration der Gleichung führt willkürliche Functionen ein, deren Natur man zu entdecken suchen muß, indem man die von der Gleichung gegebenen Resultate vergleicht mit denen der directen Versuche und mit den aus diesen abgeleiteten Gesetzen. Unglücklicherweise sind bei der Wärme die directen Versuche selten auf einfache Phänomene anwendbar; gewöhnlich betreffen sie complexe Fragen, die zugleich von mehreren Gesetzen abhängen, und oft ist es schwierig anzugeben, welcher Antheil einem jeden von ihnen zukomme. Der Experimentator muß alsdann suchen, die Umstände unter welchen er arbeitet, zu modificiren, damit in den einzelnen Versu-

chen der Antheil, welcher jedem der Elementarphänomene und dessen Gesetze zukommt, möglichst verändert werde. Er bekommt somit Bedingungsbedingungen, die zur Auf-
findung der allgemeinen Theorie eine große Hülfe gewäh-
ren können, denn diese, wie sie auch seyn möge, muß
denselben Genüge leisten.

Dieser Gesichtspunkt ist es, auf welchen ich meine Un-
tersuchungen gerichtet habe; ich bin immer bemüht ge-
wesen, die Umstände, unter welchen ich arbeitete, genau
anzugeben, damit meine Versuche, welche Theorie auch
zuletzt obsiegen möge, nutzbar seyen.

Im J. 1847 habe ich den ersten Theil meiner Unter-
suchungen veröffentlicht; er bildet den 21sten Band der
Mémoires de l'Académie ¹⁾. Seit jener Zeit habe ich nicht
aufgehört sie zu verfolgen; allein die Versuche, welche sie
erforderten, waren so zahlreich, die numerischen Rechnun-
gen so lang und mühsam, daß mir die Ausführung der-
selben unmöglich gewesen wäre, wenn ich mich nicht der
kräftigen Mitwirkung der HH. Izarn und Descos zu er-
freuen gehabt hätte, denen ich hiemit öffentlich meine
Erkenntlichkeit bezeuge.

Die Gegenstände meiner neuen Versuche sind folgende:

1) Die Beziehungen zwischen den Temperaturen und
den Spannkraften einer großen Anzahl gesättigter Dämpfe,
von den schwächsten Spannkraften an bis zu der von 12
Atmosphären.

2) Die Spannkraften dieser selben Dämpfe bei Sätti-
gung und Nichtsättigung in den Gasen.

3) Die Spannkraften der Dämpfe von gemischten Flüs-
sigkeiten bei Sättigung.

4) Die latente Wärme dieser Dämpfe unter verschie-
denen Drucken, von den schwächsten an bis zu denen von
8 und 10 Atmosphären.

5) Die latente Verdampfungswärme dieser selben Sub-
stanzen in den Gasen.

1) Die meisten der darin enthaltenen Abhandlungen sind in den *Annales*
mitgetheilt. S. Bd. 74, S. 202.

6) Die specifische Wärme der permanenten Gase und der Dämpfe unter verschiedenen Drucken.

7) Die bei Compression und Dilatation der Gase entwickelten oder absorbirten Wärmemengen, es möge nun diese Dilatation geschehen durch Vergrößerung des Raums, oder vermöge des Durchgangs durch eine Oeffnung in dünner Wand, oder durch ein langes Haarröhrchen.

8) Die Wärmemengen, welche ein Gas absorbirt, wenn es während seiner Entlassung (*détente*) eine bewegende Arbeit verrichtet, die gänzlich im Innern des Calorimeters verbraucht, oder größtentheils außerhalb benutzt wird.

9) Endlich die Dichtigkeit der Dämpfe bei Sättigung unter verschiedenen Drucken.

Die Versuche über diese Aufgaben, mit Ausnahme der letzten, sind gegenwärtig fast beendet. Allein da es noch geraumer Zeit bedarf, um sie zu ordnen und mit gehöriger Sorgfalt zu discutiren, so bin ich Willens, die allgemeinen Resultate nach und nach der Akademie vorzulegen, in der Hoffnung sie künftig in Gesammtheit zu veröffentlichen. Heute werde ich nur meine Untersuchungen über die Wärmecapacitäten mittheilen.

Wärmecapacitäten der elastischen Flüssigkeiten.

Die specifische Wärme der elastischen Flüssigkeiten läßt sich auf zweierlei Weisen definiren. Bei der ersten nennt man *specifische Wärme* diejenige Wärmemenge, die man einem Gase mittheilen muß, um seine Temperatur von 0° auf 1° zu erhöhen, wenn man es sich frei ausdehnen läßt, so daß es eine constante Elasticität behält; bei der zweiten ist es die Wärmemenge, die man ihm mittheilen muß, um seine Temperatur von 0° auf 1° zu steigern, wenn man es zwingt dasselbe Volum zu behalten, also seine Spannkraft zu erhöhen.

Die erste dieser Capacitäten nennt man: *specifische Wärme des Gases unter constantem Druck*, die zweite: *specifische Wärme bei constantem Volume*. Die erstere allein fällt mit der zusammen, welche man für die Wärmecapa-

cität der starren und flüssigen Körper angenommen hat, und sie allein gestattet auch eine directe experimentelle Bestimmung.

Seit einem Jahrhundert ist eine große Anzahl Physiker mit Untersuchung der specifischen Wärme der elastischen Flüssigkeiten beschäftigt gewesen. Crawford, Lavoisier und Laplace, Dalton, Clément und Désormes, de la Roche und Bérard, Haycraft, Gay-Lussac, Dulong, de la Rive und Marcet haben nach einander Untersuchungen über diesen Gegenstand veröffentlicht. Die meisten dieser Physiker haben gesucht, durch Erfahrung gewisse Gesetze nachzuweisen, zu welchen sie durch *a priori* gefasste Ideen über die Constitution der elastischen Flüssigkeiten geleitet worden waren. Sie haben sich weniger darauf gelegt, die Zahlenwerthe der Wärmecapacitäten verschiedener Gase in Bezug auf die allgemein zur Einheit angenommene des Wassers zu bestimmen, als die einfachen Verhältnisse aufzusuchen, welche sie bei denselben voraussetzten. Die Schlüsse, zu welchen sie gelangten, sind im Allgemeinen sehr fehlerhaft.

Die Arbeit von de la Roche und Bérard, welche 1813 von der Akademie gekrönt ward, ist noch heute die vollständigste über diesen Gegenstand, und zugleich die, deren Resultate sich am wenigsten von der Wahrheit entfernen. Diese Ueberlegenheit rührt nicht allein her von der großen Sorgfalt, welche diese geschickten Experimentatoren auf ihre Versuche verwandten, sondern auch von der directen Methode, welche sie befolgten, während die meisten der anderen Physiker Methoden des Umweges einschlugen, bei denen das gesuchte Element oft nur einen sehr geringen Einfluß äußerte.

Die allgemeinen Schlüsse, welche de la Roche und Bérard aus ihrer Arbeit zogen, waren folgende:

1. Die specifische Wärme der Gase ist nicht gleich für alle, sie möge nun auf Volume oder auf Gewichte bezogen werden. Sie hat in diesen beiden Beziehungen folgende Werthe:

Specifische Wärme.	Bei gleichem Volum.	Bei gleichem Gewicht.	Specifisches Gewicht.
Luft	1,0000	1,0000	1,0000
Wasserstoff	0,9033	12,3401	0,0732
Kohlensäure	1,2583	0,8280	1,5196
Sauerstoff	0,9765	0,8848	1,1036
Stickstoff	1,0000	1,0318	0,9691
Stickstoffoxydul	1,3503	0,8878	1,5209
Ölbildendes Gas	1,5530	1,5763	0,9885
Kohlenoxyd	1,0340	1,0805	0,9369

2. Die Wärmecapacitäten dieser selben Gase, bezogen auf Wasser, werden durch folgende Zahlen ausgedrückt:

Specifische Wärme des Wassers	1,0000
„ „ der atmosphärischen Luft	0,2669
„ „ des Wasserstoffs	3,2936
„ „ der Kohlensäure	0,2210
„ „ des Sauerstoffs	0,2361
„ „ des Stickstoffs	0,2754
„ „ des Stickstoffoxyduls	0,2369
„ „ des ölbildenden Gases	0,4207
„ „ des Kohlenoxyds	0,2884
„ „ des Wasserdampfs.	0,8470

3. Die specifische Wärme der atmosphärischen Luft, in Bezug auf Volume betrachtet, nimmt zu mit der Dichtigkeit, aber nach einem wenig schnellen Verhältniß. Wenn das Verhältniß der Drucke $\frac{1}{1,3583}$ ist, ist das der specifischen Wärmen: $\frac{1}{1,2396}$

4. Nach theoretischen Betrachtungen, die sich überdiß auf directe Versuche von Gay-Lussac stützen, nehmen de la Roche und Bérard an, daß die specifische Wärme der Gase rasch mit der Temperatur zunehme.

Das sind die genauesten Kenntnisse, welche wir bis heut über die specifische Wärme der Gase besitzen und welche auch allgemein von den Physikern angenommen worden sind. Die Grenzen, welche ich mir in diesem Auszug zu stecken genöthigt bin, verhindern mich, die von

meinen Vorgängern angewandten Methoden zu besprechen und die meinigen aus einander zu setzen. Ich bemerke blofs, dafs ich bei diesen Untersuchungen auf grofse Schwierigkeiten gestofsen bin, nicht allein in Bezug auf das Experimentiren, sondern auch in theoretischer Hinsicht. Die zu Anfange dieser Vorlesung auseinander gesetzten Betrachtungen werden dies leicht begreiflich machen. Obwohl meine ersten Versuche schon 15 Jahr alt sind und ich sie bereits damals in meinen Abhandlungen über die specifische Wärme der starren und flüssigen Körper ankündigte, so ist es doch erst nach Anwendung der mannigfachsten Methoden und entgegengesetzten Correctionselemente, dafs ich heute meine Resultate mit Zutrauen der Akademie vorlege.

Nach meinen Versuchen ist die specifische Wärme der Luft, in Beziehung auf Wasser:

zwischen — 30° C. und + 10° C.	0,2377
" + 10 " + 100 "	0,2379
" + 100 " + 225 "	0,2376

Also verändert sich die specifische Wärme der Luft, entgegen den Versuchen von Gay-Lussac, nicht merklich mit der Temperatur. Versuche mit einigen anderen permanenten Gasen führten zu einem ähnlichen Schlufs.

Bei den Versuchen über die atmosphärische Luft, bei denen der Druck von 1 bis 10 Atmosphären schwankte, fand ich keinen merklichen Unterschied zwischen den Wärmemengen, die eine selbe Gasmasse abgibt, wenn sie um eine selbe Anzahl von Graden erkaltet. Also würde, im Widerspruch mit den Versuchen von de la Roche und Bérard, die für Druckschwankungen von 1 bis blofs 1,3 Atmosphäre einen sehr merklichen Unterschied angaben, die specifische Wärme einer selben Gasmasse unabhängig seyn von der Dichtigkeit. Versuche mit mehreren anderen Gasen haben mich zu analogen Schlüssen geführt. Ich gebe jedoch dies Gesetz mit einigem Vorbehalt. Ich konnte noch nicht entscheiden, ob die Wärmecapacität unter verschiedenem Druck absolut constant sey oder einer sehr

geringen Veränderung unterliege, weil meine Versuche eine kleine Berichtigung wegen des Bewegungszustandes des Gases erfordern.

Die spezifische Wärme der Luft, bezogen auf Wasser, nämlich 0,237, ist bedeutend geringer als die von de la Roche und Bérard angenommene Zahl 0,2669; sie beruht auf mehr als hundert, unter den mannigfaltigsten Umständen gemachten Bestimmungen.

Einfache Gase.	Specifische Wärmen		Dichtigkeiten.
	dem Gewicht nach.	dem Volume nach.	
Sauerstoff.	0,2182	0,2412	1,1056
Stickstoff	0,2440	0,2370	0,9713
Wasserstoff	3,4046	0,2356	0,0692
Chlor	0,1214	0,2962	2,4400
Brom	0,05518	0,2992	5,39

Ein Blick auf diese Tafel lehrt sogleich, daß die specifischen Wärmen des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Wasserstoffs, für gleiche Volume, sehr wenig von einander abweichen; mithin würde man zu der Annahme geführt werden, daß die specifische Wärme der einfachen Gase, bei gleichem Volume und unter gleichem Drucke, gleich ist. Allein für das Chlor und das Brom ergaben sich Zahlen, die zwar untereinander gleich, aber sehr bedeutend höher sind als die für die übrigen Gase gefundenen.

Zusammengesetzte Gase und Dämpfe.	Specifische Wärmen		Dichtigkeit.
	nach Gewicht.	nach Volum.	
Stickstoffoxydul	0,2238	0,3413	1,5250
Stickstoffoxyd	0,2315	0,2406	1,0390
Kohlenoxyd	0,2479	0,2399	0,9674
Kohlensäure	0,2164	0,3308	1,5290
Schwefelkohlenstoff	0,1575	0,4146	2,6325
Schweflige Säure	0,1553	0,3489	2,2470
Chlorwasserstoff	0,1845	0,2302	1,2474
Schwefelwasserstoff	0,2423	0,2886	1,1912
Ammoniak	0,5080	0,2994	0,5894
Einfach Kohlenwasserstoff	0,5929	0,3277	0,5527
Doppelt Kohlenwasserstoff	0,3694	0,3572	0,9672

Zusammengesetzte Gase und Dämpfe.	Specifische Wärmen		Dichtigkeit.
	nach Gewicht	nach Volum.	
Vasser	0,4750	0,2950	0,6210
Alkohol	0,4513	0,7171	1,5890
Aether	0,4810	1,2296	2,5563
Chlorwasserstoffäther	0,2737	0,6117	2,2350
Bromwasserstoffäther	0,1816	0,6777	3,7316
Schwefelwasserstoffäther	0,4005	1,2568	3,1380
Cyanwasserstoffäther	0,4255	0,8293	1,9021
Chloroform	0,1568	0,8310	5,30
Holländische Flüssigkeit	0,2293	0,7911	3,45
Essigäther	0,4008	1,2184	3,0400
Aceton	0,4125	0,8341	2,0220
Benzin	0,3754	1,0114	2,6943
Terpentinöl	0,5061	2,3776	4,6978
Phosphorchlorür	0,1346	0,6386	4,7445
Arsenichlorür	0,1122	0,7013	6,2510
Siliciumchlorid	0,1329	0,7788	5,86
Zinnchlorid	0,0939	0,8639	9,2
Titanchlorid	0,1263	0,8634	6,8360

Dies sind die specifischen Wärmen aller flüchtigen Substanzen, die ich mir in hinreichender Menge und im Zustande der Reinheit verschaffen konnte.

Die specifische Wärme, welche ich durch eine große Zahl von Versuchen für den Wasserdampf erhalten habe, ist 0,475, kaum die Hälfte von derjenigen, welche de la Roche und Bérard fanden. Es ist merkwürdig, daß die specifische Wärme des Wasserdampfs sehr nahe gleich ist der des starren Wassers, des Eises, und nur die Hälfte von der des flüssigen Wassers.

Es bliebe mir nun noch übrig, die Werthe, welche ich für die specifischen Wärmen der zusammengesetzten elastischen Flüssigkeiten gefunden habe, in Bezug auf die darin enthaltenen einfachen Gase und auf die Verdichtungsweisen derselben zu discutiren, und die specifischen Wärmen derjenigen Körper, die im starren, flüssigen und gasigen Zustand, untersucht werden konnten, für diese drei Zustände miteinander zu vergleichen. Allein ich verspare diese Discussion für eine spätere Mittheilung, in welcher ich die latenten Verdampfungswärmen dieser selben Substanzen geben werde.

XII. Temperatur in der Tiefe des artesischen Brunnen zu Mondorf.

Der artesische Brunnen zu Mondorf, im Thale des Aalbachs, eines Flüsschens, der die Gränze zwischen Frankreich und dem Großherzogthum Luxemburg bildet, ist wegen seiner Tiefe und Temperatur bereits früher in diesen Annalen (Bd. 67, S. 144) der Gegenstand einer kurzen Notiz gewesen. Seit dem ist er unter Leitung des Hrn. Kind vollendet und wird, in ähnlicher Weise wie die Bohrlöcher zu Neusalzwerk, in Westphalen ¹⁾, und zu Nauheim, in Hessen, als künstliche Heilquelle mit großem Erfolg benutzt, zum Ersatz gewissermaßen für das vergebliche Bemühen, Steinsalz aufzufinden, was man eigentlich zur Absicht hatte. Durch die späteren Arbeiten ist dann auch die Tiefe des Brunnens um ein Beträchtliches vergrößert worden. Sie beträgt gegenwärtig 730 Meter = 2247 par. Fufs. Diefs hat Hrn. Walferdin Veranlassung gegeben, mit seinen Ausflussthermometern eine neue Bestimmung der Temperatur in der Tiefe vorzunehmen, zumal die frühere, von Hrn. Welter im J. 1845 gemachte, einigen Einwürfen ausgesetzt ist.

Drei solche Thermometer, die er mittelst eines Gewichtes von 27 Kilogramm an einem Seile langsam bis zur Tiefe von 720 Met. hinab, und daselbst 12 Stunden verweilen liefs, gaben ihm für die Temperatur in dieser Tiefe übereinstimmend 27°,63 C.

Die Quelle, die oben hervorsprudelt und so reich ist, dafs sie 606 Liter Wasser pro Minute liefert, liegt indess nicht am Boden des Bohrlochs, sondern nur in der Tiefe von 502 Meter. Da sie vorzugsweise geeignet ist, die Temperatur der Erdschichten in dieser Tiefe kennen zu lernen, so machte Hr. Walferdin in ihrer Nähe eine zweite Messung

1) Ann Bd. 59, S. 494.

auf ähnliche Weise wie die erste. Das Resultat derselben war $= 25^{\circ},65$ C.

Um die Temperatur des Bodens an der Erdoberfläche zu erfahren, benutzte Hr. Walferdin einen in der Nähe der Anstalt vorhandenen bedeckten Brunnen, der eine Tiefe von 7 Met. besitzt, von denen 4,5 Met. mit Wasser gefüllt sind. Zwölfstägige Thermometer-Beobachtungen ergaben im Mittel für die Temperatur dieses Brunnens $= 9^{\circ},7$ C., was, wie Hr. W. bemerkt, da Mondorf 205 Met. über dem Meere liegt, mit der durch lange Beobachtungen festgesetzten Bodentemperatur von Metz übereinstimmt.

Für die Zunahme der Temperatur mit der Tiefe ergibt sich demnach aus diesen Beobachtungen das Resultat

$25^{\circ},65 - 9^{\circ},7 = 15^{\circ},95$ C. für $502 - 7 = 495$ Meter
oder 1° C. für 31,04 Meter.

Was übrigens die Gesteinsschichten betrifft, die man bei Ablesung dieses Bohrlochs durchsetzt hat, so sind sie:

Lias	54 ^m ,11
Keuper	206 ,02
Muschelkalk	142 ,17
Bunter Sandstein und Vogesensandstein	311 ,46
Älterer Schiefer und Grauwacke	16 ,24
	<hr/> 730 ^m ,00

(Aus den *Compt. rend. T. XXXVI. p. 250.*)

XIII. Notiz zur Stereoskopie; von W. Rollmann.

Unter mehreren anderen stereoskopischen Methoden erläutert Dove ¹⁾, wie auch das Doppeltsehen als Stereoskop dienen könne. Da die Ausführung des von ihm angegebenen Verfahrens nicht Jedem gelingen möchte, so will ich

1) *Annal. Bd. 83, S. 187.*

hier ein Mittel angeben, wodurch es mir und mehreren Andern leicht gelang die Bilder zum Decken zu bringen. Man legt die Bilder nebeneinander, stellt zwischen sie eine verticale Scheidewand, deren Höhe ungefähr gleich der Sehweite ist, und stützt sich mit Nase und Stirn auf deren oberen Kante. Dann legt man einen Finger in jeden äußeren Augenwinkel und zieht so die Augen auseinander, bis die Bilder sich decken, und als Relief erscheinen. Der Versuch läßt sich natürlich auch ohne Scheidewand anstellen, nur daß man dann außer dem Relief noch zwei seitliche Bilder zu sehen bekommt. Hatte ich die Bilder zum Decken gebracht, so konnte ich die Figur langsam entfernen, ohne das Relief zu zerstören. Ein rothes und grünes Bild gaben mir nach kurzem Anblicke ein so entschiedenes Grau, wie ich es bei anderem Verfahren nicht gesehen. Uebrigens merkt man bald, daß, wie schon Dove sagt, der Versuch den Augen nicht zuträglich ist.

XIV. *Ueber die Interferenz des polarisirten Lichts;* *von E. E. Schmid.*

Im dritten Ergänzungsbande zu diesen Annalen S. 451 ff. ist eine Abhandlung von Verdet mitgetheilt, in welcher zuerst nachgewiesen ist, daß der Fresnel'sche Beweis für das Nichtvorhandenseyn longitudinaler Schwingungen im polarisirten Lichte ungenügend sey, und dann dieser Beweis vollständig geführt wird. Ich erlaube mir darauf aufmerksam zu machen, daß beides, die Nachweisung der Lücke im Fresnel'schen Beweise und ihre Ausfüllung schon vorher in meiner Abhandlung »Versuch einer inductorischen Entwicklung der Undulationstheorie« erledigt war, und zwar nicht nur auf einem kürzeren Wege, sondern auch

allgemeiner, insofern das Gesetz für Geschwindigkeit der Lichtätherschwingungen gar nicht praesumirt ist. Die betreffende Stelle ist zu finden in Bd. 56, S. 400.

XV. Ueber die Geschichte der Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit; aus einem Briefe an Hrn. Dr. W. Erler von Al. von Humboldt.

(Vergl. Pogg. Annalen, Bd. 88, S. 538).

Die Verbesserung eines Irrthums in der Geschichte wissenschaftlicher Entdeckungen ist um so erfreulicher, als der Irrthum in einer sich allmählig weit verbreitenden Schrift enthalten ist. Die Ansichten meines längst dahingegangenen, viel mit den Jupiter-Trabanten beschäftigten Freundes, Delambre, und eine falsche Interpretation der mir wohl bekannten Quellen haben mich verführt. Ich werde in der nächsten Ausgabe des *astronomischen* dritten Theils des *Kosmos*, falls ich dieselbe noch erleben sollte, Ihre sehr gegründeten Bemerkungen zur Abänderung beider Stellen (S. 91 und 125) benutzen und wünsche, nach meiner Vorliebe für die Oeffentlichkeit, daß jetzt schon dieser Erklärung in den *Annalen der Physik* erwähnt werde.